

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 14. März 1931

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
ERNST JÄNECKE-Heidelberg: Über neue graphische Darstellungen von Mehrstoffmischungen bei phasentheoretischen Untersuchungen. Mit 29 Figuren im Text. (21. Januar 1931.)	337
ERIK LARSSON und BIRGER ADELL-Lund: Die Löslichkeit und Aktivität des Silberbenzoats und des Silberacetats in konzentrierten Salzlösungen. Mit einer Figur im Text. (15. Januar 1931.)	354
OTTO HEINRICH WAGNER-Mülheim-Ruhr: Über die wasserfreien Kupferhalogenearbonyle. Mit einer Figur im Text. (28. Januar 1931.) . .	364
H. VON WARTENBERG und W. GURR-Danzig: Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. III. Mit 11 Figuren im Text. (26. Januar 1931.)	374
Z. KARAOGLANOV-Sofia: Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. IV. Vorgänge, bei welchen Chlorverbindungen des Bleis entstehen. Die Versuche sind teilweise zusammen mit D. TSCHAWDAROV ausgeführt. (27. Januar 1931.)	384
FRITZ EBERT-Breslau: Die Kristallstruktur einiger Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems. Mit 3 Figuren im Text. (8. Januar 1931.)	395
GUSTAV F. HÜTTIG und ANTON ARBES-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXVII. Das System Bariumoxyd/Wasser. Mit zwei Figuren im Text. (16. Januar 1931.)	403
OTTO RUFF und ERNST ASCHER-Breslau: Einige physikalische Konstanten von SiF_4 , WF_6 und MoF_6 . Mit 2 Figuren im Text. (12. Januar 1931.)	413
OTTO RUFF und HANS WALLAUER-Breslau: Die Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids. (1. Februar 1931.)	421

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- A. ROSENHEIM, G. ABEL und R. LEWY: Über Molybdän-III-amine (3. März 1931.)
- C. TUBANDT, H. REINHOLD und G. LIEBOLD: Bipolare Leitung in festen Elektrolyten. (4. März 1931.)
- B. NEUMANN, C. KRÖGER und E. FINGAS: Die Wasserdampfzersetzung an Kohlenstoff mit aktivierenden Zusätzen. (5. März 1931.)
- C. CARIUS: Bildung von Ferrit während des Rostens von Eisen. (6. März 1931.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Über neue graphische Darstellungen von Mehrstoffmischungen bei phasentheoretischen Untersuchungen

VON ERNST JÄNECKE

Mit 29 Figuren im Text

Einleitung

Bei phasentheoretischen Untersuchungen bedient man sich, um die Ergebnisse anschaulich zu machen, in ausgesprochenem Maße graphischer Methoden. Damit stehen phasentheoretische Untersuchungen, also die Untersuchungen heterogener Gleichgewichte, in gewissem Gegensatz zu anderen Untersuchungen physikalisch-chemischer Art. Bei diesen wird das Ziel vielfach darin gesucht, durch mathematische Gleichungen die Ergebnisse zum Ausdruck zu bringen. Dieser Gegensatz ist im Grunde genommen nur scheinbar. Auch der Phasentheoretiker wäre froh, wenn er in der Lage wäre, seine Befunde durch mathematische Formeln darzustellen. Daß er dieses nicht tut, liegt in den allermeisten Fällen daran, daß die untersuchten Systeme so kompliziert sind, daß eine Darstellung durch mathematische Gleichungen derartig viele Konstanten enthalten müßte, daß solche Gleichungen praktisch wertlos wären. An sich ist es in einzelnen Fällen nicht schwer, Interpolationsformeln aufzustellen, wie z. B. eine solche bei den Untersuchungen der ozeanischen Salzablagerungen von VAN'T HOFF als WILSON'sche Regel¹⁾ erwähnt ist. Die Konstanten solcher Interpolationsgleichungen sind den Untersuchungen entnommen und besitzen Veränderlichkeit mit der Temperatur, Druck, Volumen usw. Trotz weitgehender Kenntnis der thermodynamischen Beziehungen und Benutzung von Zustandsgleichungen ist es meist sehr schwer, solche Konstanten unmittelbar zu berechnen. Es ist meistens praktischer und einfacher, auf Gleichungen zu verzichten und die Ergebnisse graphisch darzustellen. Selbstverständlich sind alsdann die Zahlenwerte, die zu den Darstellungen geführt haben, in Tabellen zu vermerken. Es liegt also eine gewisse Resignation darin, bei phasentheoretischen Untersuchungen auf mathematische Gleichungen zu verzichten, was aber den großen Vorzug hat, daß man

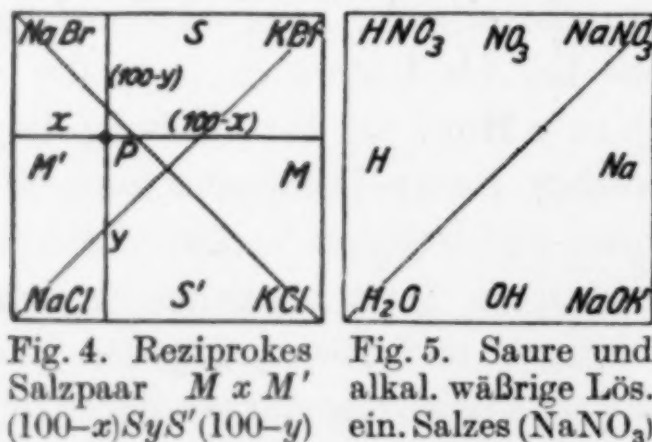
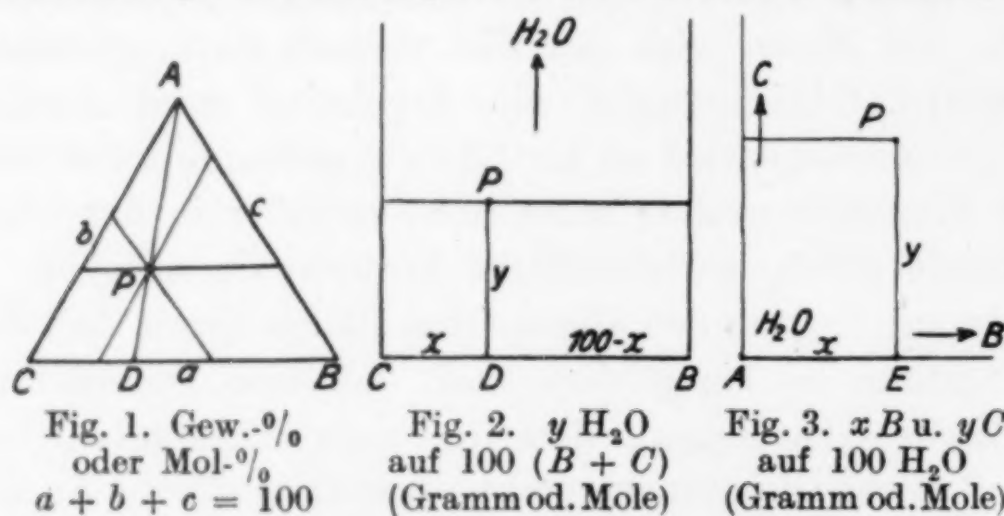
¹⁾ Berichte der Akademie der Wissenschaften. Berlin 1899, 954, XVII.

sich frei von jeder Spekulation über die Konstanten der aufzustellenden Gleichungen hält und keine Hypothesen oder „Theorien“ aufstellt.

Bisherige Darstellungen der Mischungsverhältnisse bei Mehrstoffmischungen

Bei der graphischen Darstellung phasentheoretischer Untersuchungen sind die veränderlichen Zahlenwerte, die bei den heterogenen Gleichgewichten gefunden wurden, wie Druck, Temperatur, Volumen, Zusammensetzung der verschiedenen Phasen usw. miteinander in Beziehung zu bringen. Bei Untersuchungen von Mehrstoffmischungen ist es hierbei von größter Wichtigkeit, eine gute Darstellung des Mischungsverhältnisses zu haben. Es ist nicht zu viel gesagt, daß manche Untersuchung derartig komplizierter Systeme überhaupt dadurch erst möglich wird. Für die Darstellung von Dreistoffgemischen bedient man sich der Darstellung, wie sie in den Fig. 1—5 angegeben sind. Bei der Darstellung im Dreieck sind alle

Die Darstellung des Mischungsverhältnisses bei Dreistoffmischungen



drei Komponenten A, B, C gleichwertig behandelt. Ist eine der drei Komponenten das Wasser, so ist es häufig zweckmäßig, die Darstellung der Fig. 2 zu benutzen, bei welcher das Mischungsverhältnis der beiden Salze als Ordinate und der Wassergehalt als Abszisse gewählt ist. Die Darstellung der Fig. 3, die noch vielfach gewählt wird, bezieht sich auf eine konstante Menge von Wasser. Zu den Dreistoffsystemen gehören auch die reziproken Salzpaare, deren Mischungs-

verhältnis in Fig. 4 dargestellt ist. Hierbei kann auch das Wasser selbst als eines der reziproken Salze auftreten, und es ergibt sich die Darstellung der Fig. 5. Bei den Darstellungen des Mischungsverhält-

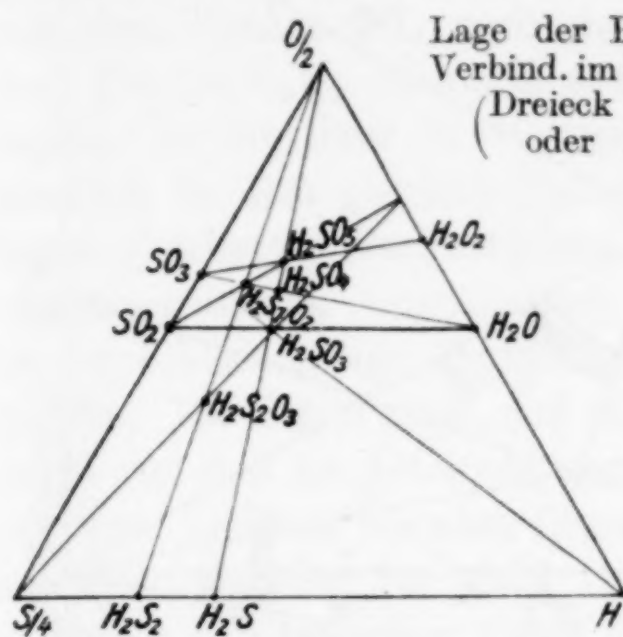


Fig. 6

Lage der Punkte für die
Verbind. im System H-S-O
(Dreieck H-O/2-S/2)
(oder H-O/2-S/2)

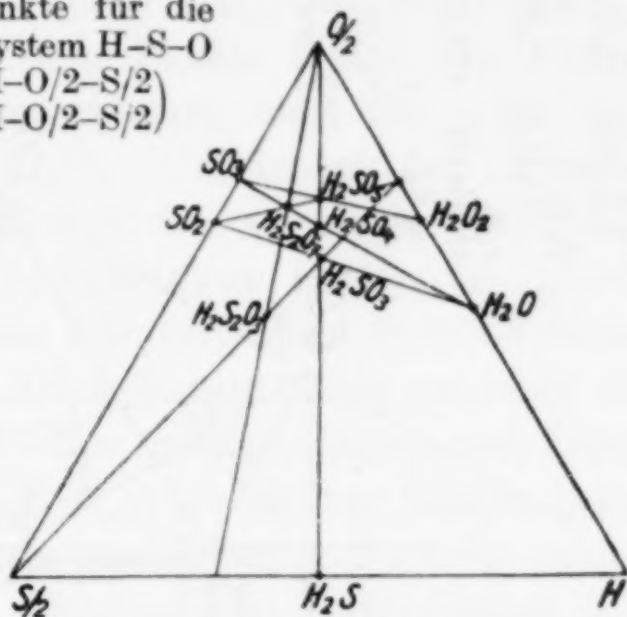


Fig. 7

nisses, wie sie die Fig. 1—3 anzeigen, kann man sich auf Gewichts- oder Molekülprocente beziehen. Bei der Darstellung gemäß Fig. 4 und 5 muß stets mit Äquivalenten gerechnet werden.

Auch dann, wenn die Fig. 1 für die Darstellung gewählt wird, ist es in vielen Fällen zweckmäßig, nicht nur Prozente nach Atomen, sondern nach Äquivalenten zu wählen. In solchen Fällen kann bei verschiedener Wertigkeit des Elementes eine verschiedene Darstellung entstehen. Die Fig. 6 und 7 zeigen beispielsweise das System H-O-S, wobei S einmal vierwertig und

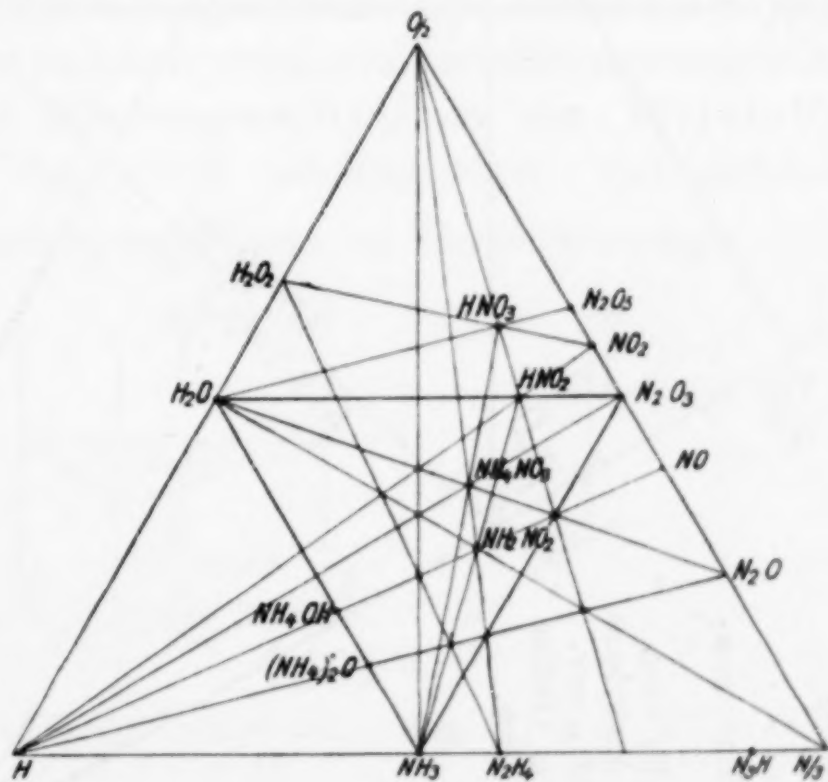


Fig. 8

das andere Mal zweiwertig gewählt ist. Im ersten Falle liegt SO_2 , im zweiten Falle H_2S auf dem Halbierungspunkte einer Kante. Die Figur gibt noch die Lage verschiedener Verbindungen aus Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel an. Das Dreieck in der Fig. 8 bezieht sich auf H-O-N, wobei Stickstoff als dreiwertig eingeführt

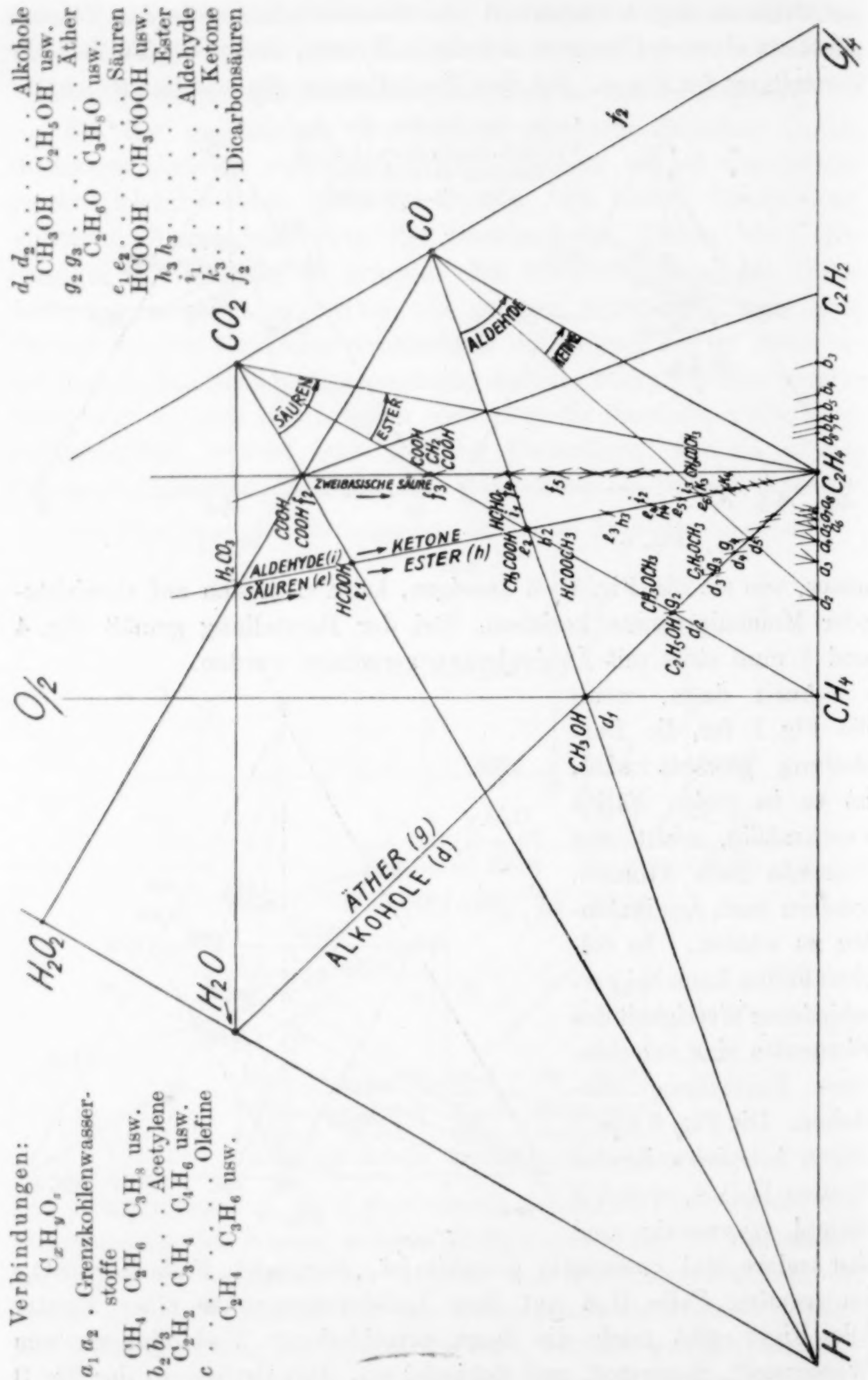


Fig. 9

wurde. Die eingeschriebenen Formeln geben die Zusammensetzung der Verbindungen in bezug auf ihren Gehalt an den drei Komponenten an. Fig. 9 enthält das System H-O-C. Auf der Kante C-H liegen die Kohlenwasserstoffe. Die Grenzkohlenwasserstoffe gehen von dem Punkte CH_4 nach dem Punkte C_2H_2 , die Acetylene von dem Punkte C_2H_2 ebenfalls nach dem Punkte C_2H_4 . Die Olefine liegen, da sie ihrer Bruttozusammensetzung nach alle C_2H_4 sind, sämtlich in dem gleichen Punkte C_2H_4 . Im Innern des Dreieckes liegen gleichartige Verbindungen auf Geraden, wobei, da die Bruttozusammensetzung verschiedener Verbindungen häufig die gleiche ist, verschiedenartige Verbindungen auf denselben Geraden liegen können. Die Fig. 9 zeigt, daß die Alkohole und Äther auf einer Geraden und daß die Aldehyde und Ketone mit den Säuren und Estern auf einer anderen Geraden liegen. Die zweibasischen Säuren liegen auf einer Geraden für sich. Die eingeschriebenen Formeln zeigen, welcher Art in speziellen Fällen die verschiedenen Verbindungen sind. In diesem Falle handelt es sich im allgemeinen um eine rein mathematische Darstellung. Es lassen sich aus dem Dreieck eine Fülle von Untersuchungen herauslesen, wobei aber ein Punkt der Darstellung sehr vieldeutig sein kann, Untersuchungen von Zwei- und Dreistoffmischungen mit derartigen Verbindungen können also, auch wenn sie sich auf gleiche Punkte der Figur beziehen, etwas sehr Verschiedenes angeben.

Die Darstellung des Mischungsverhältnisses von Vierstoffmischungen ist in den Fig. 10—17 wiedergegeben. Bei gleicher

Die Darstellung des Mischungsverhältnisses bei Vierstoffmischungen

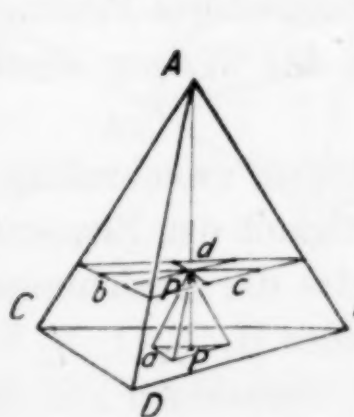


Fig. 10
%

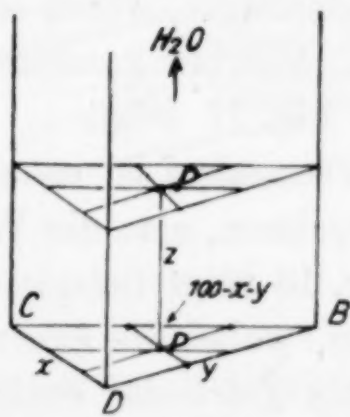


Fig. 11. $z \text{ H}_2\text{O}$ auf
($B + C + D$)

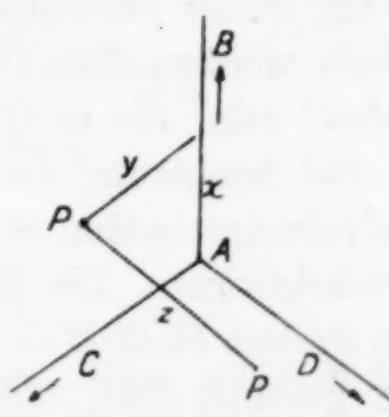


Fig. 12. $x B, y C, z D$
auf $100 \text{ H}_2\text{O}$

Bewertung der vier Komponenten benutzt man ein Tetraeder, wie es die Fig. 10 zeigt. Ist eine der vier Komponenten Wasser, so bedient man sich mit Vorteil der Fig. 11, in der Wasser die Ordinate ist, bezogen auf 100 g oder 1 Mol Salzgemisch, dessen Mischungsverhältnis durch ein reguläres Dreieck dargestellt wird. Fig. 12 gibt die ältere

Darstellung gleicher Untersuchungen von drei gleichionigen Salzen und Wasser mit Hilfe eines dreiseitigen Achsenkreuzes wieder. Bei Vierstoffmischungen, bestehend aus reziproken Salzpaaren und Wasser

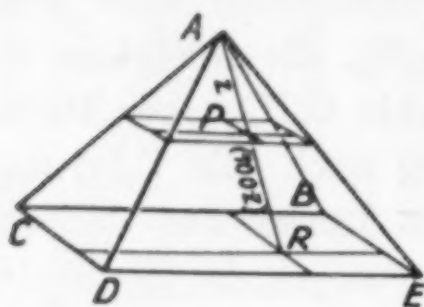


Fig. 13. Rez. Salzpaar
(R) + (100-z) A

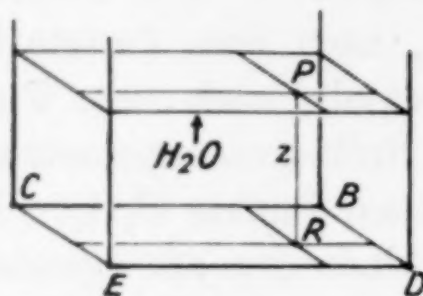


Fig. 14. Rez. Salzpaar:
(R) + z H₂O

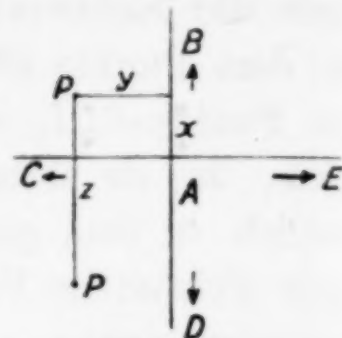


Fig. 15

bedient man sich für die Darstellung der Ergebnisse in ähnlicher Weise der Fig. 13, 14 und 15, einer vierseitigen Pyramide, eines vierseitigen Zylinders oder vierseitigen Achsenkreuzes. Die sogenannten

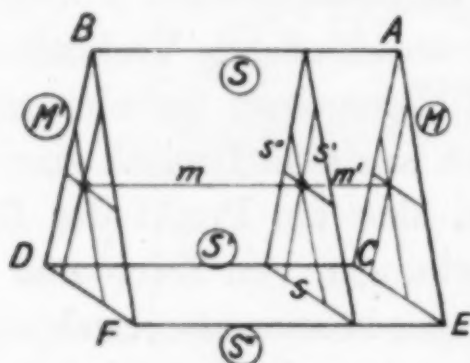


Fig. 16. Dopp. tern. Misch.
 $M_m M_m', S_s S_s', S'_s''$
 $(m + m') = (s + s' + s'') = 100$

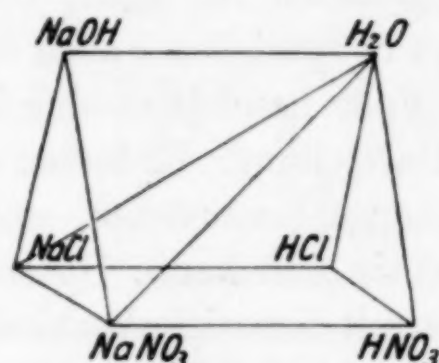


Fig. 17. Wäßrige, alkalische
HCl und HNO₃ saure Lös.
(NaCl, NaNO₃)

doppelternären Gemische, die auch Vierstoffmischungen sind, können wie ich früher¹⁾ auseinandersetzte, durch ein dreiseitiges Prisma dargestellt werden (Fig. 16). Hierbei kann auch das Wasser eines der „Salze“ sein, wie es die Fig. 17 zeigt.

Bei Benutzung des Tetraeders ist es wiederum zweckmäßig, mit Äquivalentprozenten zu rechnen, also die Wertigkeit der Elemente zu berücksichtigen. Die Fig. 18 zeigt beispielsweise die Beziehungen in dem System H-O-N-C an, wobei die äquivalente H, $\frac{1}{2}$ O, $\frac{1}{3}$ N und $\frac{1}{4}$ C gewählt sind. Dieses Tetraeder enthält, zusammen mit seinen Grenzflächen, die Mehrzahl sämtlicher organischer Verbindungen. Auf der einen Grenzfläche sind die Verbindungen eingezeichnet, die sich auf das Dreieck H-N-C beziehen. Es sind das z. B. die Amine und Nitrile, die auf bestimmten Geraden liegen, die in dem Punkte C₂H₄ endigen. Im Innern des Tetraeders liegen diejenigen Verbindungen, die alle vier Elemente enthalten. Es liegen z. B. die Säureamide

¹⁾ E. JÄNECKE, Z. phys. Chem. 72 (1913), 24—33.

auf der Geraden, die die Figur anzeigt. Wie in dem früher gegebenen Dreieck (Fig. 9) ist dieses Tetraeder im allgemeinen nur eine mathematische Darstellung der Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen. Die Fig. 19 enthält das System H-O-N-S, wobei die äquivalente $\text{H}\frac{1}{2}\text{O}$, $\frac{1}{3}\text{N}$, $\frac{1}{4}\text{S}$ gewählt wurden. Dieses Tetraeder enthält

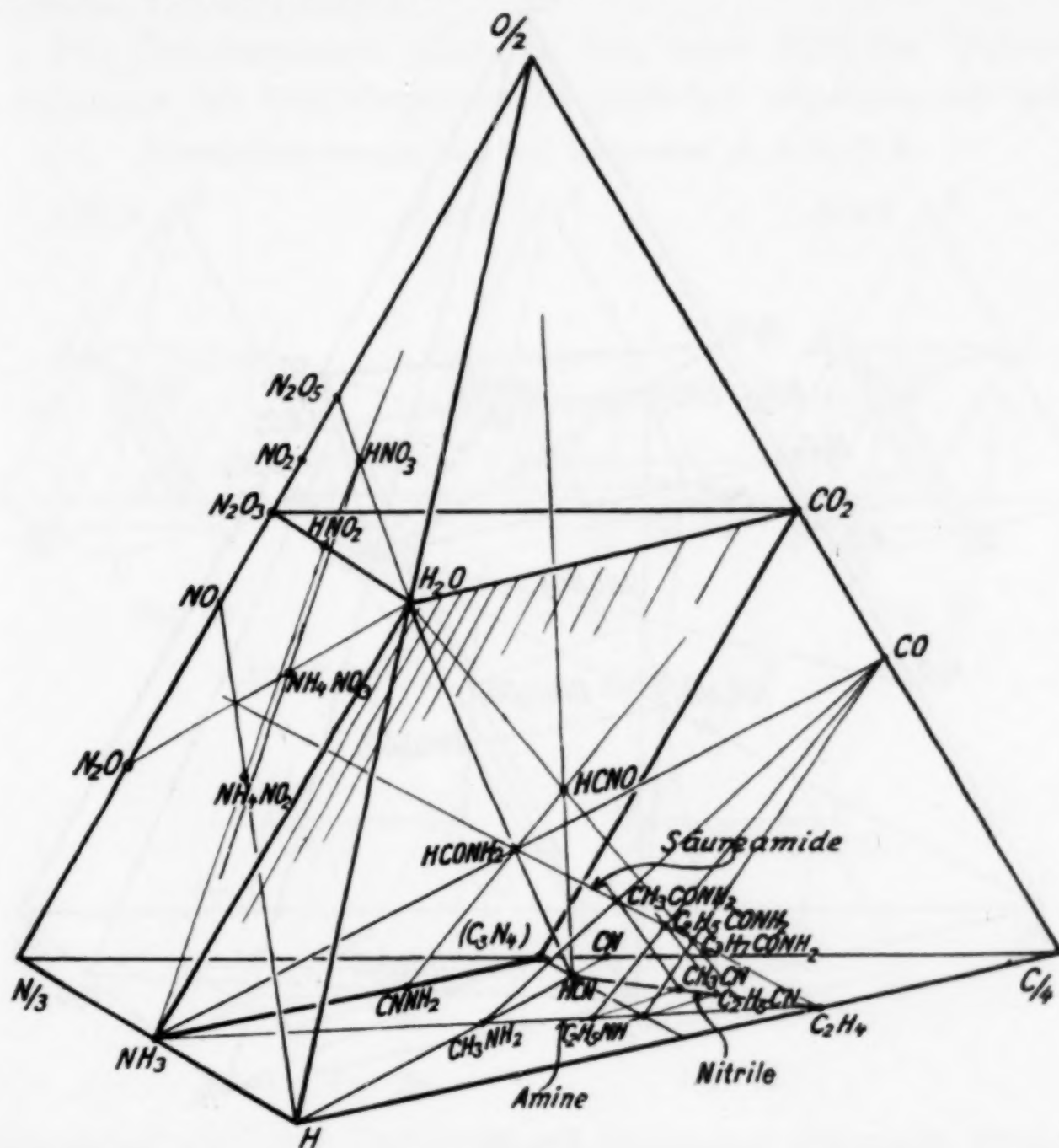


Fig. 18

eine Fülle von beachtenswerten Beziehungen. Eine schiefwinkelige Pyramide mit H_2O als Spitze enthält z. B. die Verbindungen, welche bei dem Bleikammerprozeß eine Rolle spielten. Es wäre von Interesse, einmal dieses System, bei dem es sich um die Gleichgewichte zwischen flüssig und gasförmig handelt, phasentheoretisch zu betrachten. Zu berücksichtigen wären die verschiedenen Bedingungen der Temperaturen und Zusammensetzungen der Stoffe, wie sie in dem Gay-Lussac- und im Gloverturm und in den Bleikammern selbst

herrschen. Das Tetraeder enthält auch andere interessante Systeme, so z. B. (NH_4, H) , $(\text{NO}_3, \frac{1}{2}\text{SO}_4)$, das von uns sowohl in bezug auf seine Lösungen als auch auf seine Schmelzverhältnisse untersucht worden ist. Es soll hierüber später einmal berichtet werden.

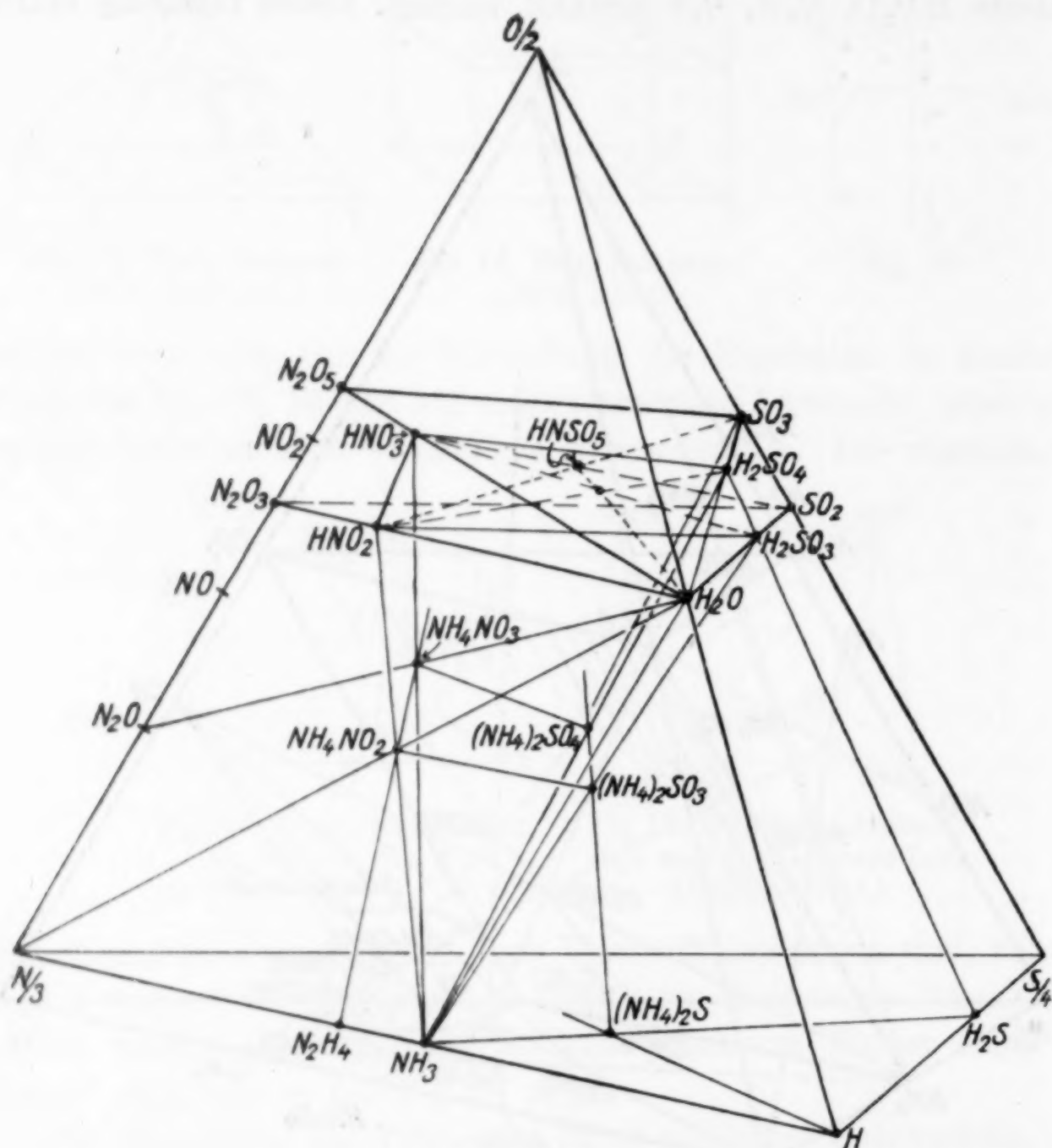


Fig. 19

Die Mehrstoffmischungen bei 5 Komponenten

Die Fig. 10—17 gaben die verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten von Vierstoffmischungen. Es ist in speziellen Fällen möglich, auch mit Hilfe des Tetraeders oder des dreiseitigen Prismas Fünfstoffmischungen anzugeben, wenn der fünfte Stoff Wasser ist. Mit Hilfe des dreiseitigen Prismas wurden z. B. von mir vor längeren Jahren die VAN'T HOFF'schen Untersuchungen von Fünfstoffmischungen dargestellt.¹⁾

¹⁾ E. JÄNECKE, Z. anorg. Chem. 53 (1907), 323—326.

Ausgehend von dem System Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, das von mir und meinen Mitarbeitern in der Zeitschrift für Elektrochemie 1930, ausführlich angegeben ist, und die Verbindungen von vier Elementen behandelt, führte mich der Wunsch, auch noch die Verbindungen mit einem fünften Element heranzuziehen, zu den folgenden Untersuchungen:

Die Untersuchungen über die Art, nach Zahl der Vierstoffmischungen bei fünf Elementen ist einfacher allgemein, als unter

Vierstoffmischungen bei fünf Elementen A, B, C, D, E

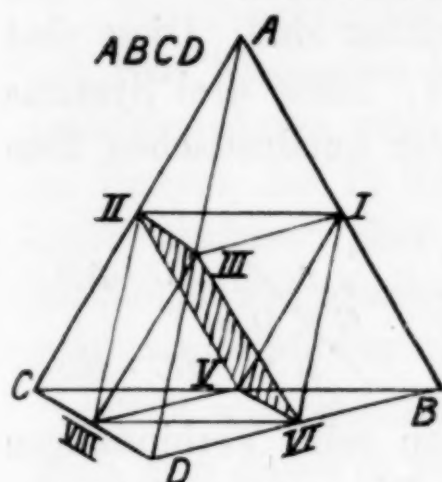


Fig. 20

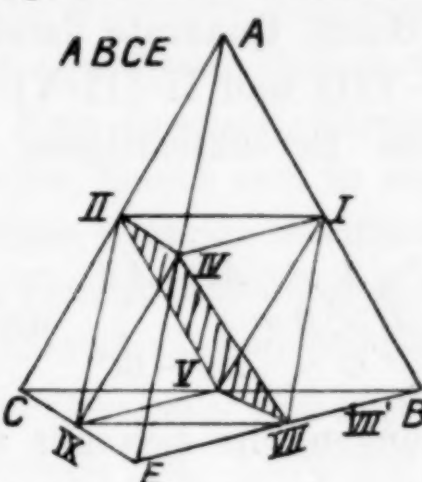


Fig. 21

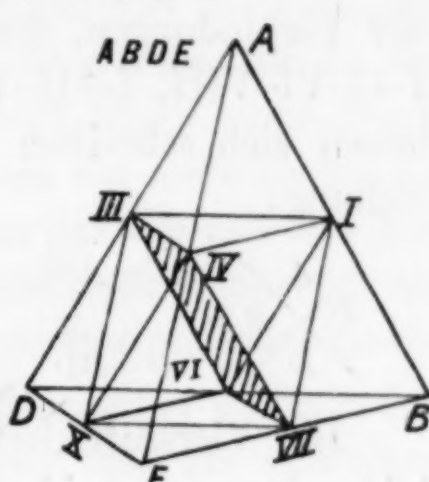


Fig. 22

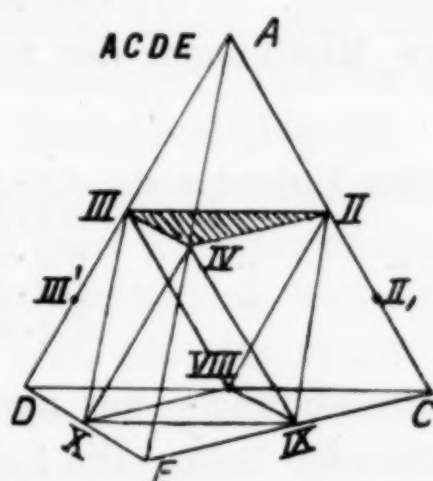


Fig. 23

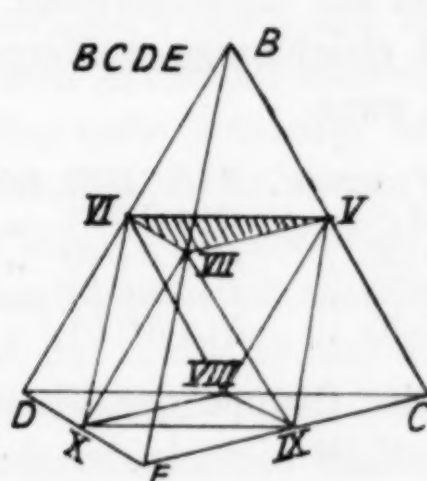


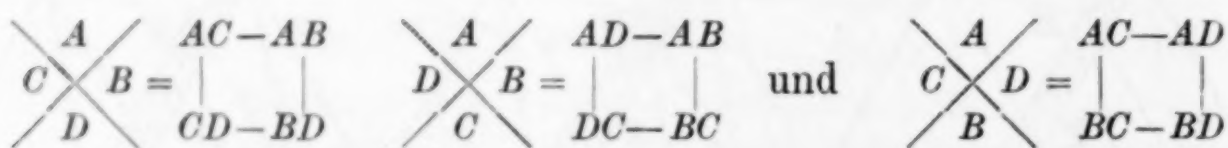
Fig. 24

Benutzung spezieller Verbindungen bestimmter Elemente durchzuführen. Es seien $ABCDE$ einwertige Elemente oder Äquivalente, und alle fünf Elemente mögen miteinander einfache Verbindungen bilden. Alsdann gibt es zwischen den Elementen die Verbindungen der Formel AB (I), AC (II), AD (III), AE (IV), BC (V), BD (VI), BE (VII), CD (VIII), CE (IX) und DE (X).

Aus fünf Elementen lassen sich fünf verschiedene Vierstoffmischungen von je vier Elementen ableiten. Diese sind in den Fig. 20 bis 24 enthalten. In jedes Tetraeder sind die Dreistoffmischungen eingezeichnet, die sich aus je drei der Verbindungen bilden lassen. Es sind dieses je vier Dreistoffmischungen, dargestellt durch regu-

läre Dreiecke und je drei dargestellt durch Quadrate. Insgesamt gibt es also 20-ternäre gleichionige Systeme, die durch reguläre Dreiecke dargestellt sind, und 15 Dreistoffmischungen dargestellt durch Quadrate.

Das erste Tetraeder enthält beispielsweise die vier, durch ein reguläres Dreieck darstellbaren Gemische der Verbindungen I-II-III, I-V-VI, II-V-VIII und III-VI-VIII. Die Dreistoffmischungen enthalten Verbindungen mit demselben Element, entweder *A*, *B*, *C* oder *D*. Das Tetraeder enthält außerdem die drei Dreistoffmischungen der Verbindungen, die durch Quadrate darstellbar sind. Diese sind I-II-VI-VIII, I-III-V-VIII und II-III-VI-V. Diese drei Systeme lassen sich schreiben bei Berücksichtigung der quadratischen Darstellung:



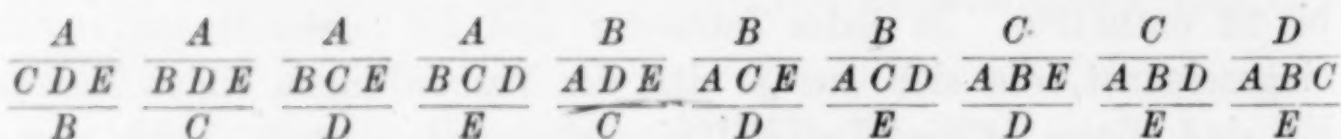
Die Vierstoffmischungen, die sich aus den zehn Verbindungen bilden lassen, scheiden sich in zwei Gruppen. Die erste umfaßt vier Verbindungen mit einem gleichen Element. Es ergeben sich also insgesamt fünf gleichionige quaternäre Mischungen der zehn Verbindungen und zwar

1. I-II-III-IV entspr. $A(BCDE)$ mit den Verbindungen $AB \cdot AC \cdot AD \cdot AE$.
2. I-V-VI-VII „ $B(ACDE)$ „ „ „ $BA \cdot BC \cdot BD \cdot BE$.
3. II-V-VIII-IX „ $C(ABDE)$ „ „ „ $CA \cdot CB \cdot CD \cdot CE$.
4. III-VI-VIII-X „ $D(ABCE)$ „ „ „ $DA \cdot DB \cdot DC \cdot DE$.
5. IV-VII-IX-X „ $E(ABCD)$ „ „ „ $EA \cdot EB \cdot EC \cdot ED$.

Die zweite Gruppe der Vierstoffmischungen aus den zehn Verbindungen enthält nicht lauter gleichionige Salze. Die Zahl der möglichen Systeme läßt sich einfach durch Permutation ableiten, wenn

die Schreibweise $\frac{A}{CDE}$ benutzt wird. Die Reihenfolge der mittleren

Elemente ist gleichgültig, weil sich hierbei in der prismatischen Darstellung für die beiden begrenzenden Dreiecke dieselben Verbindungen ergeben. Die möglichen Vierstoffmischungen, die doppelt ternäre Gemische darstellen, sind also gegeben durch die Symbole, die sich durch Permutation der oben und unten stehenden Elemente ergeben. Es ergeben sich dadurch folgende zehn doppelt-ternären Systeme:



Hierbei ist zu beachten, daß nicht etwa ein System $\frac{A}{C \mid D \mid E}$ das-
 selbe ist, wie $C \mid \frac{A}{D} \mid E$. Dieses kann natürlich auch $\frac{C}{A \mid B \mid D}$ geschrieben
 werden und entspricht damit dem neunten System in der obigen
 Reihe. An sich ist es natürlich vollständig gleichgültig, ob die doppelt
 ternären Systeme, wie hier, als stehende oder als liegende Prismen
 dargestellt werden.

Das Ergebnis für die Vierstoffmischungen aus den Verbindungen
 von fünf Elementen ist also dieses, daß es nicht weniger als 15 ver-
 schiedene Arten gibt. Kein Gemisch, dargestellt durch einen Punkt
 im Inneren der 15 Körper, findet sich in einem der anderen wieder.
 Dabei umfassen aber diese Systeme zusammen nur die aus den Ver-
 bindungen aufgebauten Vierstoffmischungen, und noch keineswegs alle
 möglichen Mischungen, die sich aus den fünf Elementen aufbauen lassen.

Will man sämtliche Gemische von fünf Elementen umfassen, so
 kann man dieses in zweierlei Art. Entweder geht man aus von einem
 bestimmten Tetraeder, das sich auf vier bestimmte Elemente bezieht
 oder von einem bestimmten dreiseitigen Prisma mit sechs verschie-
 denen Verbindungen. Nach der ersten Art erhält man eine unendliche
 Reihe von Tetraedern (Fig. 25). Das erste Tetraeder bezieht sich auf
 das in Atomprozenten dargestellte Gemisch $ABCD$. In den folgenden
 Tetraedern wird die Atomsumme dieser vier Elemente weniger und
 weniger und schließlich Null. Gezeichnet sind vier Tetraeder, von
 denen das erste 100, das zweite 75, das dritte 50 und das vierte 25%
 Atomprozente $A + B + C + D$ enthält. Die Differenz gegen
 100 Atomprozente sind die Atomprozente des fünften Elements.
 Für das erste Tetraeder also 0, dann 25, darauf 50 und 75% E . Für
 den Punkt endlich 100% E , indem alsdann die Summe der übrigen
 vier Bestandteile gleich Null ist. Diese unendliche Anzahl Tetraeder
 bis zu dem Punkt E umfaßt sämtliche möglichen Gemische, die sich
 aus den fünf Bestandteilen $ABCDE$ herstellen lassen. Eine gleich-
 artige Dreieckfläche aller Tetraeder enthält hierbei sämtliche Ge-
 mische von vier anderen Elementen als das Grundtetraeder $ABCD$.
 Dieses ist leicht zu erkennen. Das begrenzende Dreieck ABC wird
 z. B. nacheinander zu anderen regulären kleineren Dreiecken mit
 wachsendem Gehalt an E , die sich insgesamt zu einem Tetraeder
 $ABCE$ zusammenfügen. Die verschiedenen Tetraeder lassen sich,
 wie die Figur auch noch zeigt, so ineinanderstecken, daß sich eine

räumliche Figur mit einem Punkt in der Mitte ergibt. Die Eckpunkte der Tetraeder liegen alsdann auf den von diesem Mittelpunkt nach den Ecken des ursprünglichen Tetraeders ausgehenden Geraden.

Bei der zweiten Art, sämtliche möglichen Gemische darzustellen, wird von einem dreiseitigen Prisma ausgegangen. Als Beispiel ist

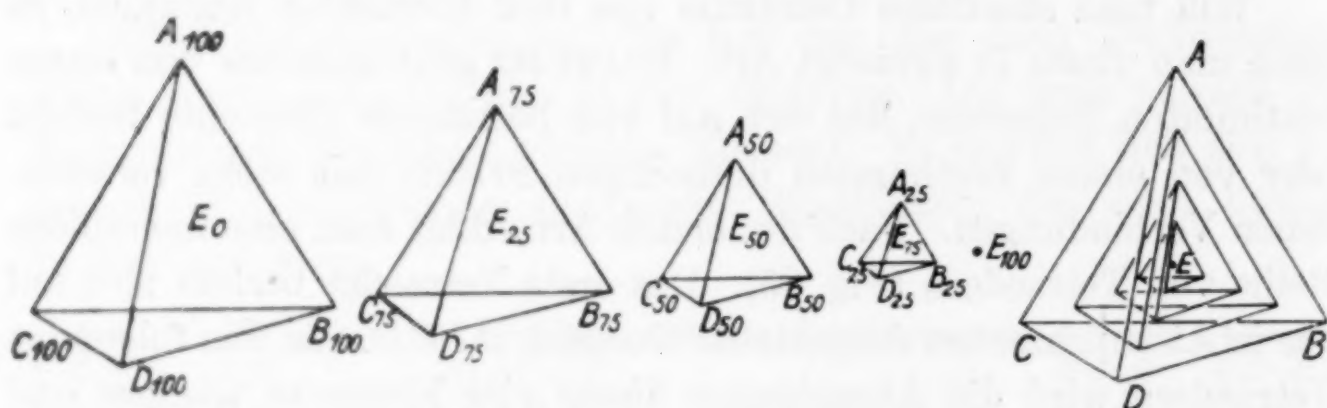
in der Fig. 25 $\frac{A}{B C D}$ gewählt. Um die Prozentzahl 100 als Summe

zu bekommen, ist dann geschrieben $\frac{A_{50}}{B_{50} C_{50} D_{50} E_{50}}$. Dieses Prisma wird

nun dadurch verändert, daß A und E gleichmäßig wachsen oder kleiner werden. Es ergeben sich alsdann für $A = E = 0$ als Grenze

$\frac{A_0}{B_{100} C_{100} D_{100} E_0} = B_{100} C_{100} D_{100}$ und $\frac{A_{100}}{B_0 C_0 D_0 E_{100}} = \frac{A_{100}}{E_{100}}$ für $A = E = 100$.

Zeichnerisch läßt sich dies in der Art ausdrücken, wie es in der Fig. 25 geschehen ist.



Darstellung sämtlicher Fünfstoffmischungen A, B, C, D, E durch eine unendliche Reihe regulärer Tetraeder oder regulärer dreiseitiger Prismen

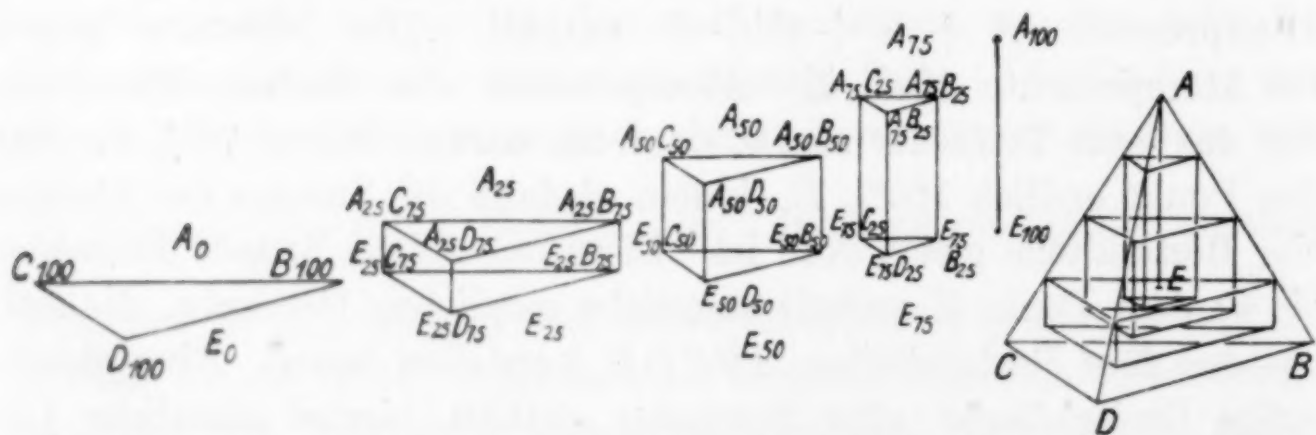


Fig. 25. Zusammenfassung zu der rechtwinkligen Projektion des regulären vierdimensionalen „Fünzfells“

Die eine Grenze ist das reguläre Dreieck $B_{100} C_{100} D_{100}$, die andere die Gerade A_{100}, E_{100} . Dazwischen sind als Zwischenstufen zwei

Prismen angegeben $\frac{A_{25}}{B_{75} C_{75} D_{75} E_{25}}$ und $\frac{A_{75}}{B_{25} C_{25} D_{25} E_{75}}$. Diese Prismen um-

fassen ebenfalls alle möglichen Mischungen der fünf Elemente $A B C D E$. Auch hier ergeben sich, wie vorher, durch Übereinanderlegen gleichartiger Grenzflächen wiederum Tetraeder. Hierbei ist zu beachten, daß die Seitenflächen der Prismen in den beiden Grenzfällen entweder zu der Geraden A_{100}, E_{100} oder einer Kante des Dreiecks $B_{100} C_{100} D_{100}$

werden. Es wird z. B. die Grenzfläche $B_{50} C_{50}$, indem sie ihre

Form verändert, einerseits zunächst $B_{75} C_{75}$, dann $B_{100} C_{100}$, anderer-

seits $B_{25} C_{25}$ und $A_{100} E_{100}$.

Richtig übereinandergelegt sind diese Rechtecke parallele Schnitte eines Tetraeders $A_{100} B_{100} C_{100} E_{100}$. Wenn man alle Prismen, die man so erhält, ineinandersteckt, wie es die Figur auf der rechten Seite zeigt, so erhält man wieder dasselbe Tetraeder mit einem Punkt in der Mitte. Die Eckpunkte der Prismen liegen in anderer Art, wie vorher die der Tetraeder, auf den Geraden, die vom Mittelpunkte des Tetraeders nach den Endpunkten gehen. Mit Hilfe dieses Körpers ist es nun möglich, durch einen Punkt im Inneren des Tetraeders jede mögliche Mischung von fünf Stoffen darzustellen. Außer der Lage des Punktes ist es noch nötig, das zugehörige Tetraeder oder Prisma zu vermerken. Die Art, wie im speziellen Falle Tetraeder und Prisma für eine bestimmte Fünfstoffmischung zusammenhängen, zeigt die Fig. 26, S. 350. Der Punkt hat eine bestimmte Lage in einem regulären Dreieck, daß, wie die Figur zeigt, sowohl einem Tetraeder als auch einem Prisma zugehört. Seiner Zusammensetzung nach kann das Gemisch also sowohl durch die Verbindungen bzw. Gemische EA_n, EB_n, EC_n, ED_n des Tetraeders ausgedrückt werden, als durch die Verbindungen oder Gemische $BA_m, CA_m, DA_m, BE_m, CE_m, DE_m$ des Prismas. Die Figur gibt auch noch eine abgeschnittene dreiseitige Pyramide an, die ebenfalls den Punkt enthält. Das Gemisch ließe sich auch durch Verbindungen oder Gemische darstellen, indem die den Eckpunkten A oder E berücksichtigt werden.

Dieses Tetraeder mit einem Mittelpunkt, verbunden mit allen vier Eckpunkten, ist geometrisch die senkrechte Projektion des einfachsten regulären vierdimensionalen Gebildes in den dreidimensionalen Raum. Auf die rein mathematische Behandlung dieses merkwürdigen vierdimensionalen Gebildes, zu dem also hier physikalisch-

chemische Betrachtungen geführt haben, kann hier nicht weiter eingegangen werden. Dieses ist ausführlich an anderer Stelle geschehen (Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften, Heidelberg, November 1930).

Wenn so zwar alle Mischungsverhältnisse von Fünfstoffsystemen vollständig darstellbar sind, so werden doch bei bestimmten Elementen

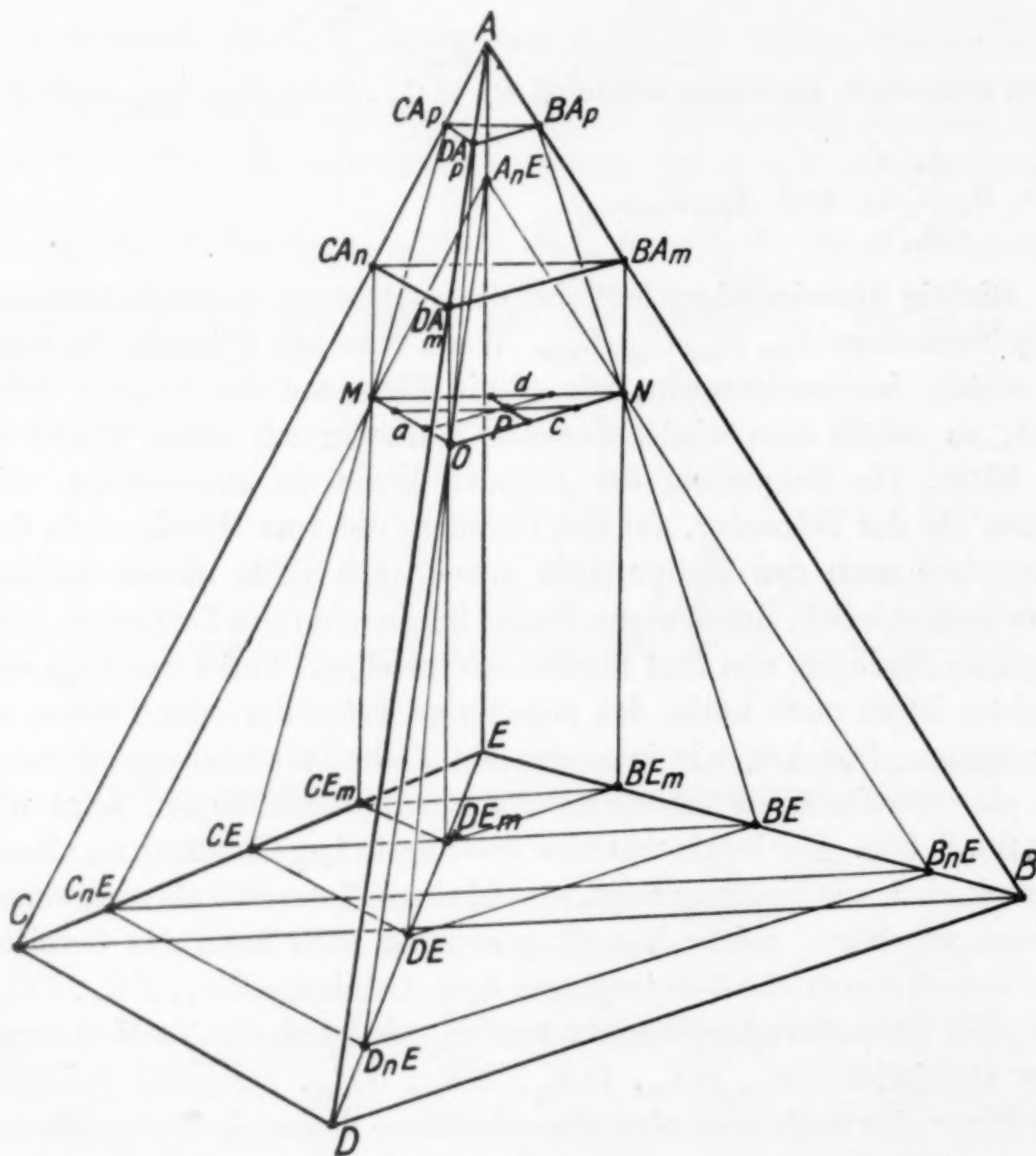
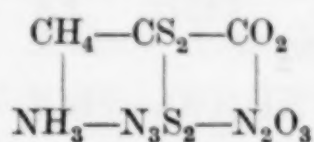


Fig. 26

in chemischer Hinsicht nur die verschiedenen Prismen Bedeutung haben und zwar wenn Verbindungen auftreten. Die Tetraeder werden zweckmäßig bei der Darstellung der Mischungsverhältnisse von Legierungen, also bei Systemen, bei denen im allgemeinen keine Verbindungen vorkommen.

Als Beispiel für die Prismendarstellung bei doppelt ternären Ge-

mischen sollen noch einige angeführt werden. Ein System $\frac{C_{IV}}{HS_{II} O_{II} N_{III}}$ umfaßt ein Vierstoffsystem der Verbindungen



Das Schema, welches in ganz anderer Verteilung die Verbindungen der mehrfach erwähnten Elemente H, O, N, C, S enthält, hat dieses

Mal nicht H_2O als Bestandteil. Das System $\frac{H}{O/2 BrCl Na}$ enthält die

Verbindungen $\begin{array}{c} H_2O - HBr - HCl \\ | \quad | \quad | \\ Na_2O - NaBr - NaCl \end{array}$. Es umfaßt die sauren und basischen gemischten Lösungen von Natriumchlorid und Natriumbromid. H_2O

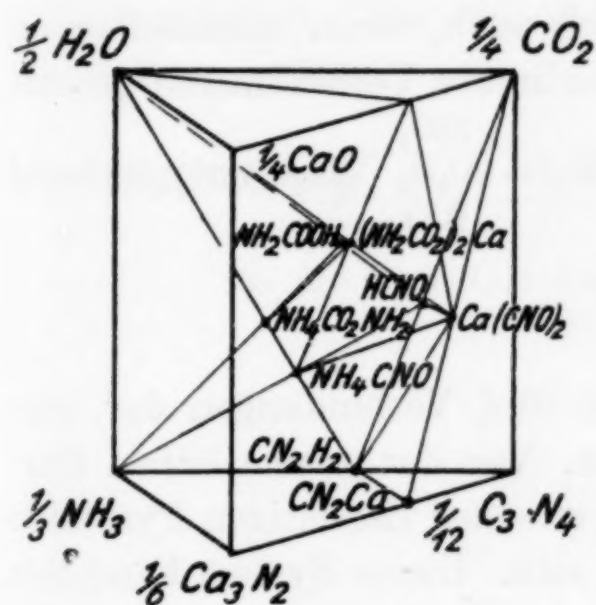


Fig. 27

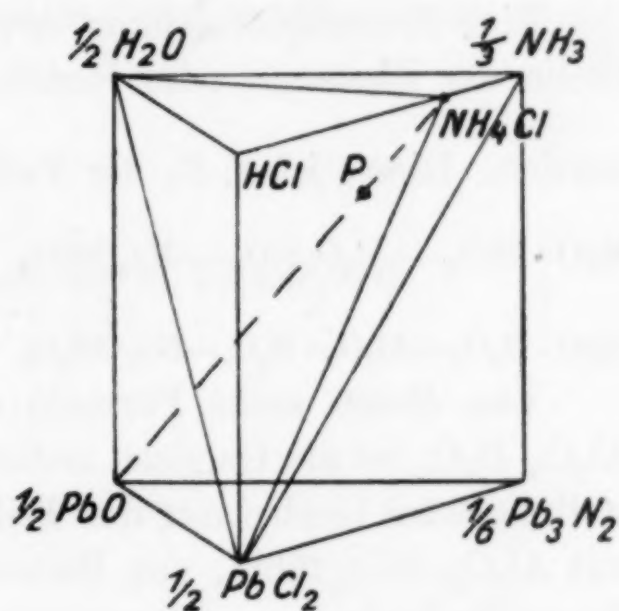


Fig. 28

ist als Teil des Systems durch eine Ecke des Prismas angezeigt. Das

System $\frac{O_{II}}{HCa_{II} C_{IV} N_{III}}$ enthält die Verbindungen $\begin{array}{c} H_2O - Ca - CO_2 \\ | \quad | \quad | \\ NH_3 - N_2 Ca_3 - C_3 N_4 \end{array}$. Es

enthält, wie die Fig. 27 zeigt, als Grenzsyste das mehrfach erwähnte $H_2O - CO_2 - NH_3 - (C_3N_4)$. Es ist dadurch von Interesse, daß auf der einen Seite des Kalkstickstoffs das Calciumcyanid CN_2Ca liegt. Sonst auftretende Verbindungen sind in der Figur vermerkt. Das Calciumcarbamat $Ca(CO_2NH_2)_2$, das alle fünf Elemente enthält, liegt im Innern des dreiseitigen Prismas. Aus der Figur lassen sich die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Verbindungen ablesen.

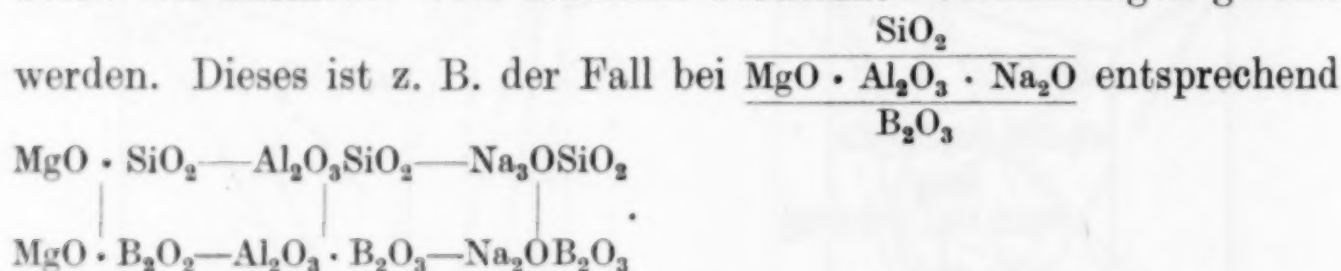
In Fig. 28 ist das System vermerkt, $\frac{H}{O_{II}ClN_{III}Pb_{II}}$, das zu den Verbindungen

$$\begin{array}{ccccc} H_2O & - & HCl & - & NH_3 \\ | & & | & & | \\ PbO & - & PbCl_2 & - & Pb_3N_2 \end{array}$$

führt. Es enthält die Darstellung einer Umsetzung $PbO + 2NH_4Cl = PbCl_2 + 2NH_3 + H_2O$, auf die schon vor langen Jahren ROOZEBOOM¹⁾ hingewiesen hat. Er gibt eine Doppelpyramide als Darstellung des Systems an. Dieselbe ergibt sich auch aus den fünf Punkten der Fig. 28, die den fünf Verbindungen der Gleichung entsprechen. Darüber hinaus ist der Zusammenhang mit den anderen Verbindungen HCl und Pb_3N_2 in dem Prisma vermerkt.

Es ist auch möglich, positive oder negative Radikale einzuführen wie NH_4 , NO_3 und so zu der Darstellung doppelt ternärer Systeme zu kommen.

Eine Prismendarstellung ergibt sich auch, wenn unmittelbar an Stelle der Elemente oder Radikale bestimmte Verbindungen gesetzt



Von diesen sechs Formeln stellen fünf Verbindungen dar, nur $Al_2O_3-B_2O_3$ ist als Gemisch aufzufassen. Von der prismatischen Darstellung wird hierbei nur der Teil, der zu einer vierseitigen Pyramide mit $Al_2O_3-SiO_2$ führt, von Bedeutung sein. Dieses System kann mit Turmalin in Zusammenhang gebracht werden, bei dem allerdings an Stelle von Na teilweise H tritt. Gerade silikathaltige Systeme, die noch eine zweite Säure, wie Borsäure, Fluorwasserstoff oder andere enthalten, werden mit Vorteil durch die reguläre Prismen dargestellt.

Zusammenfassung

Es wurden für Drei- und Vierstoffmischungen neue Darstellungsarten des Mischungsverhältnisses angegeben, indem für die Komponenten ihre Äquivalente als Einheiten benutzt wurden. Für das System C-H-O-N, welches die größte Zahl aller organischen Verbindungen umfaßt, wurde im Tetraeder der Zusammenhang zwischen den Verbindungen angegeben. Gleichartige Verbindungen liegen auf bestimmten Geraden.

¹⁾ E. ROOZEBOOM, Z. phys. Chem. 15 (1894), 158.

Für fünf Elemente wurden systematisch die Anzahl der Vierstoffmischungen untersucht, wenn sie sämtlich miteinander einfache Verbindungen bilden. Es ergeben sich für die Vierstoffmischungen, die sich aus den zehn Verbindungen der fünf Elemente aufbauen lassen, zwei verschiedene Reihen. Eine Reihe wird dargestellt durch fünf verschiedene Tetraeder und eine andere durch zehn dreiseitige Prismen. Eine vollständige Darstellung aller möglichen Gemische von Fünfstoffen umfaßt eine unendliche Reihe von Tetraedern, die in einem Punkt zusammenschrumpfen, oder eine unendliche Reihe von Prismen, die einerseits zu einem regulären Dreieck, andererseits zu einer Geraden werden. Die Gesamtheit kann dargestellt werden als Projektion eines vierdimensionalen Gebildes, das sich als Tetraeder mit einem Mittelpunkt, der mit sämtlichen Eckpunkten des Tetraeders verbunden ist, darstellt (mathematisch ausführlich behandelt in dem Sitzungsbericht der Heidelberger Akademie der Wissenschaften). Für die Prismendarstellung wurden noch einige Beispiele angeführt.

Heidelberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1931.

Die Löslichkeit und Aktivität des Silberbenzoats und des Silberacetats in konzentrierten Salzlösungen

ERIK LARSSON und BIRGER ADELL

Mit einer Figur im Text

1. Eine Untersuchung¹⁾ über die Löslichkeit der Benzoesäure in bis einmolaren Lösungen einiger Natriumsalze schwacher Säuren weckte das Interesse des einen (L.) von uns für die Aktivitätsverhältnisse der Ionen und Molekülen organischer Säuren in konzentrierten Salzlösungen. Im Rahmen des Studiums dieses Problems wurden von uns im Herbst 1928 einige orientierende Bestimmungen der Löslichkeiten und Aktivitäten des Silberbenzoats in Lösungen von Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Bariumnitrat und Natriumacetat ausgeführt. Dieselbe Untersuchung wurde auch an Silberacetat in Natriumnitrat- und Natriumacetatlösungen gemacht, obwohl Silberacetat wegen seiner größeren Löslichkeit für Aktivitätsstudien mit der Löslichkeitsmethode weniger geeignet als Silberbenzoat ist. Über das Resultat dieser Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

2. Die allgemeinen Prinzipien für die Ermittlung des mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ionen eines Salzes aus Löslichkeitsbestimmungen sind so oft in der Literatur und in Lehrbüchern beschrieben, daß eine Wiederholung derselben unnötig sein dürfte. Nur ihre Verwendung an dem speziellen Fall kann von Interesse sein.

3. Die Löslichkeit des Silberbenzoats in Wasser von 18° C ist 0,01038 Mol pro Liter. Das Produkt L_1 von den Ionenkonzentrationen bei Annahme vollständiger elektrolytischer Dissoziation wird $L_1 = 1,077 \cdot 10^{-4}$ oder $-\frac{1}{2} \log L_1 = 1,984$. Maßgebend für das Gleichgewicht zwischen festem Silberbenzoat und Salzlösung ist aber nicht das Produkt L_1 , sondern das Produkt L von den Aktivitäten der Silber- und Benzoationen. L_1 und L stehen in den folgenden Beziehungen zueinander und zu den mittleren Aktivitätskoeffizienten f des Silberions und des Benzoations:

$$\left. \begin{aligned} L &= L_1 f^2 \\ -\frac{1}{2} \log L &\equiv -\frac{1}{2} \log L_1 - \log f. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

¹⁾ E. LARSSON, Z. phys. Chem. **127** (1927), 233.

Die Ionenkonzentration einer wäßrigen Lösung von Silberbenzoat in reinem Wasser bei 18° C ist so klein, daß wir mit einer Genauigkeit von etwa 0,01 in $\log f$ den mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten f mit DEBYE-HÜCKEL's Formel¹⁾

$$\left. \begin{aligned} -\log f &= 0,5 \sqrt{\mu} \\ 2\mu &= \sum c z^2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

berechnen können. c ist die Konzentration eines Ions (in Mol/Liter), z seine Wertigkeit. Besser wäre die erweiterte Formel

$$\left. \begin{aligned} -\log f &= \frac{0,5 \sqrt{\mu}}{1 + A \sqrt{\mu}} \\ A &= 0,33 \cdot 10^8 \cdot a \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

zu verwenden. Dafür muß man aber den mittleren Ionendurchmesser a kennen, was im allgemeinen nicht der Fall ist.

Mit (2) finden wir für die 0,01038/m-Silberbenzoatlösung $-\log f = 0,051$. Somit haben wir $-\frac{1}{2} \log L = 2,035$.

4. In der Tab. 1 haben wir in der zweiten Kolumne die Löslichkeiten des Silberbenzoats in Natriumnitratlösungen von den in der ersten Kolumne stehenden Konzentrationen zusammengestellt. Aus den Löslichkeiten wurden zuerst die in der dritten Kolumne stehenden Werte für $-\frac{1}{2} \log L_1$ berechnet. Mit $-\frac{1}{2} \log L = 2,035$ wurden die Werte für $-\log f$ der vierten Kolumne erhalten. Wenn man von Fehlern in den Löslichkeiten absieht, hängt die Genauigkeit dieser Werte für $-\log f$ davon ab, wie genau man $-\log f$ in der nitratfreien Lösung nach (2) berechnen kann, indem ein Fehler in diesem in allen anderen Werten mit demselben absoluten Betrag wiederkommt.

Tabelle 1

Die Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten des Silberbenzoats in Natriumnitratlösungen (18° C)

NaNO ₃ Mol/Liter	AgOCOC ₆ H ₅ Mol/Liter	$-\frac{1}{2} \log L_1$	$-\log f$	A	$-\log f$ (korr.)	A	$-\log f$ berechnet nach (3)	$-\log f$ berechnet nach (4)
0	0,01038	1,984	0,051	—	0,045	—	—	—
0,1002	0,01215	1,915	0,120	1,18	0,114	1,40	0,115	0,114
0,301	0,01351	1,869	0,166	1,23	0,160	1,34	0,159	0,157
0,502	0,01422	1,847	0,188	1,27	0,182	1,36	0,181	0,178
1,00	0,01523	1,817	0,218	1,30	0,212	1,37	0,212	0,207
2,00	0,01624	1,789	0,246	1,33	0,240	1,38	0,241	0,231
3,00	0,01610	1,793	0,242	1,49	0,236	1,54	0,257	0,242

5. Die gefundenen Werte für $-\log f$ in der vierten Kolumne der Tabelle 1 wollen wir jetzt mittels einer geeigneten Formel als

¹⁾ P. DEBYE u. E. HÜCKEL, Phys. Ztschr. 24 (1923), 193.

Funktion der Ionalität μ der Lösung darzustellen versuchen. Die Fig. 1 zeigt graphisch den Zusammenhang zwischen $-\log f$ und $\sqrt{\mu}$. Die gebogene Kurve zeigt uns, daß die einfache DEBYE-HÜCKEL'sche

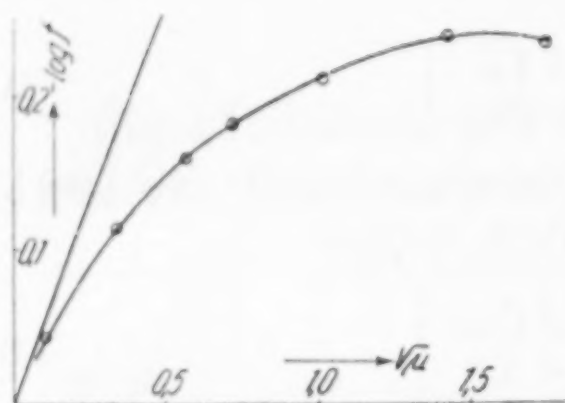


Fig. 1

Geradlinige Kurve: $-\log f = 0,5 \sqrt{\mu}$
Gebogene Kurve: $-\log f$ für Silberbenzoat in Natriumnitratlösung

Formel (2) nur als Grenzesetz bei den kleinsten Ionalitäten in Frage kommen kann. Anders ist ja übrigens nicht zu erwarten. Dagegen dürfte die erweiterte Formel (3) besser sein, die Variation von $-\log f$ mit μ darzustellen. Es ist aber zu erwarten, daß auch diese Formel bei den höchsten hier untersuchten Salzkonzentrationen versagen wird, weil sie nicht die Änderung der Dielektrizitätskonstante des

Lösungsmittels bei Salzzusatz berücksichtigt. Für so hohe Konzentrationen kann man nach HÜCKEL¹⁾

$$-\log f = \frac{0,5 \sqrt{\mu}}{1 + A \sqrt{\mu}} + B \mu \quad (4)$$

schreiben, wo B eine neue Konstante ist²⁾.

Wir haben nun versucht, die Formel (3) zu verwenden. Mit dieser wurde aus den gefundenen Werten für $-\log f$ die Konstante A berechnet. Es wurden so die Zahlen der fünften Kolumne der Tab. 1 erhalten. Diese steigen mit steigender Salzkonzentration. Sie weisen jedoch auf einen A -Wert von etwa 1,3 hin. Dieser entspricht einem mittleren Ionendurchmesser von etwa 4 Å. Wenn wir diesen A -Wert als gültig in der nitratfreien Lösung annehmen, finden wir mit (3) für die nitratfreie Lösung den Wert 0,045 für $-\log f$ statt dem früher verwendeten 0,051. Die Zahlen für $-\log f$ in der vierten Kolumne der Tabelle 1 sind somit um 0,006 zu hoch. Korrigieren wir sie um

¹⁾ E. HÜCKEL, Phys. Ztschr. 25 (1924), 99.

²⁾ Um die DEBYE-HÜCKEL-Formeln in den hier gegebenen Formulierungen verwenden zu dürfen, muß man, streng genommen, bei der Bildung von L und L_1 in (1) die Ionenkonzentrationen in Molbrüchen einsetzen. Im folgenden haben wir der Einfachheit halber Mol per Liter als Konzentrationseinheit gewählt. Bei den kleineren Salzkonzentrationen bedeutet es nichts, ob man mit der einen oder anderen Konzentrationseinheit rechnet. Bei höheren Konzentrationen tritt ein Unterschied auf. Da es hier nicht unsere Aufgabe ist, die DEBYE-HÜCKEL-Formeln zu prüfen, haben wir die Konzentrationseinheit Mol per Liter beibehalten. Ein Übergang von der einen zu der anderen Einheit macht sich hauptsächlich in der Konstante B bemerkbar.

diesen Betrag, erhalten wir die Zahlen der sechsten Kolumne. Diese geben mit (3) die A -Reihe der siebenten Kolumne. Die Konstanz dieser Reihe ist etwas besser als die der vorigen, wenigstens bei den kleineren Nitratkonzentrationen. Wenn wir $A = 1,37$ setzen, können wir erwarten, daß Formel (3) gut die Variation von $-\log f$ mit μ wiedergeben kann. Mit dieser Formel und mit dem erwähnten A -Wert sind die Werte für $-\log f$ der achten Kolumne der Tabelle berechnet. Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten vorzüglich, wenn man den letzten Wert außer Betracht läßt. Es ist klar, daß die Ionalität in der diesem entsprechenden Lösung zu hoch ist, um die Gültigkeit von (3) mitzugeben. Hier muß (4) verwendet werden. Wählen wir $B = -0,005$, können wir, wie die letzte Kolumne zeigt, $-\log f$ etwas besser in dem ganzen untersuchten Konzentrationsgebiet berechnen.

6. Die Tabelle 2 enthält die Löslichkeiten des Silberbenzoats in Kaliumnitratlösungen. Mit diesen Löslichkeiten wurden dieselben Berechnungen ausgeführt, wie mit denjenigen der Tabelle 1. Jedoch wurde der Unterschied gemacht, daß $-\log f$ in nitratfreier Lösung sofort mit (3) und $A = 1,3$ berechnet wurde. Die Tabelle 2 hat daher eine Kolumne weniger als die vorige Tabelle. Für die Berechnungen der beiden letzten Kolumnen wurde $A = 1,42$ und $B = -0,005$ gesetzt. Die Werte dieser Konstanten sind somit nahe denjenigen, die für die Natriumnitratlösungen erhalten wurden.

Tabelle 2

Die Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten des Silberbenzoats
in Kaliumnitratlösungen (18° C)

KNO ₃ Mol/Liter	AgOCOC ₆ H ₅ Mol/Liter	$-\frac{1}{2} \log L_1$	$-\log f$	A	$-\log f$ berechnet nach (3) nach (4)	
0	0,01038	1,984	0,045	—	—	—
0,0499	0,01172	1,931	0,098	1,07	0,092	0,092
0,1000	0,01221	1,913	0,116	1,33	0,114	0,113
0,300	0,01363	1,865	0,164	1,26	0,156	0,154
0,500	0,01424	1,846	0,183	1,34	0,178	0,175
0,800	0,01476	1,831	0,198	1,42	0,198	0,194
1,000	0,01507	1,822	0,207	1,42	0,207	0,202
2,00	0,01593	1,798	0,231	1,46	0,235	0,225
3,00	0,01576	1,802	0,227	1,63	0,251	0,236

7. Die Tabelle 3 gibt uns das Resultat der Löslichkeitsbestimmungen in Bariumnitratlösungen. Die höchste Salzkonzentration ist mit Rücksicht auf die geringe Löslichkeit des Bariumnitrats gewählt. Die berechneten $-\log f$ -Werte sind mit $A = 1,8$ berechnet. Es wurde nur die Formel (3) verwendet.

Tabelle 3

Die Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten des Silberbenzoats
in Bariumnitratlösungen (18° C)

Ba(NO ₃) ₂ Mol/Liter	AgOCOC ₆ H ₅ Mol/Liter	$-\frac{1}{2} \log L_1$	$-\log f$	A	$-\log f$ berechnet nach (3)
0	0,01038	1,984	0,045	—	—
0,0601	0,01214	1,916	0,113	2,14	0,123
0,0799	0,01235	1,908	0,121	2,14	0,132
0,1250	0,01306	1,884	0,145	1,84	0,147
0,1603	0,01323	1,878	0,151	1,91	0,155
0,2000	0,01366	1,865	0,164	1,77	0,163
0,2003	0,01368	1,864	0,165	1,76	0,163

8. Um die Einwirkung eines Salzes mit organischem Anion auf die Aktivität des Silberbenzoats zu erhalten, haben wir die Löslichkeit in Natriumacetatlösungen studiert. Das Resultat geht aus der Tabelle 4 hervor. Wegen der geringen Löslichkeit des Silberacetats

Tabelle 4

Die Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten des Silberbenzoats
in Natriumacetatlösungen (18° C)

NaOCOCH ₃ Mol/Liter	AgOCOC ₆ H ₅ Mol/Liter	$-\frac{1}{2} \log L_1$	$-\log f$	A	$-\log f$ berechnet nach (4)
0	0,01038	1,984	0,045	—	—
0,0099	0,01055	1,977	0,052	2,6	0,065
0,0496	0,01196	1,922	0,107	0,64	0,106
0,0992	0,01303	1,885	0,144	0,49	0,141
0,2974	0,01608	1,794	0,235	0,34	0,237

konnten nur Natriumacetatlösungen verwendet werden, die etwas geringer als 0,4-m waren. Die Berechnung von A in der fünften Kolumne gibt mit steigender Salzkonzentration abnehmende Werte. Die Abnahme ist jedoch nicht größer als man annehmen könnte, daß sie teilweise auf Versuchsfehler und Unsicherheiten in der Berechnungsweise für $-\log f$ beruhe. Schlimmer ist, daß sie auf A etwa 0,5 oder kleiner hinweist, was einem Ionendurchmesser von kleiner als etwa 1,4 Å entspricht. Dieser scheint uns unwahrscheinlich klein. Es ist möglich, die Formel (3) zu verwenden, um $-\log f$ zu berechnen, wenn man $A = 0,4$ setzt. Jedoch wäre dies wahrscheinlich nicht möglich, wenn das untersuchte Konzentrationsgebiet größer wäre. Da wir dieselben Verhältnisse bei Silberacetat in Natriumacetatlösungen (Tabelle 7) gefunden haben, haben wir es zweckmäßig angesehen, nicht den erwähnten kleinen A -Wert zu verwenden. Wir haben statt dessen $A = 1,5$ gesetzt und mit der Formel (4) gerechnet.

Dabei mußte $B = 0,27$ gesetzt werden, um genügende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten zu erhalten.

9. Die drei Tabellen 5, 6 und 7 enthalten Löslichkeits- und Aktivitätsdaten für Silberacetat in Lösungen von Natriumnitrat, Kaliumnitrat und Natriumacetat. Die Löslichkeiten in Lösungen von Natriumnitrat und Natriumacetat haben wir selbst ermittelt. Diejenigen in Kaliumnitratlösungen sind aus einer Arbeit von F. H. MAC DOUGALL¹⁾ genommen. Dieser Verfasser hat selbst seine Daten in Anschluß zu Formel (3) diskutiert. Er hat a zu $1,430 \text{ \AA}$ berechnet. Da unsere Berechnungsweise nicht völlig identisch mit der dieses Verfassers ist, haben wir seine Meßreihe umgerechnet. Es wurde weiter mit denselben Konstanten der Formel (3) bei 18°C und 25°C ge-

Tabelle 5

Die Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten des Silberacetats
in Natriumnitratlösungen (18°C)

NaNO_3 Mol/Liter	AgOCOCH_3 Mol/Liter	$-\frac{1}{2} \log L_1$	$-\log f$	A	$-\log f$ berechnet nach (3) nach (4)	
0	0,0601	1,221	0,091	—	—	—
0,200	0,0686	1,164	0,148	1,45	0,154	0,153
0,400	0,0734	1,134	0,178	1,35	0,181	0,179
0,600	0,0767	1,115	0,197	1,32	0,198	0,195
0,800	0,0790	1,102	0,210	1,31	0,210	0,206
1,00	0,0810	1,092	0,220	1,31	0,220	0,215

Tabelle 6

Die Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten des Silberacetats
in Kaliumnitratlösungen (25°C)

KNO_3 Mol/Liter	AgOCOCH_3 Mol/Liter	$-\frac{1}{2} \log L_1$	$-\log f$	A	$-\log f$ berechnet nach (3) nach (4)	
0	0,0664	1,178	0,094	—	—	—
0,0496	0,0698	1,156	0,116	1,42	0,116	0,115
0,0995	0,0720	1,143	0,129	1,46	0,130	0,129
0,1972	0,0755	1,122	0,150	1,42	0,149	0,148
0,2961	0,0779	1,108	0,164	1,41	0,163	0,161
0,392	0,0798	1,098	0,174	1,42	0,173	0,171
0,488	0,0812	1,090	0,182	1,42	0,181	0,178
0,585	0,0823	1,085	0,187	1,45	0,188	0,185
0,771	0,0845	1,073	0,199	1,43	0,199	0,195
0,968	0,0860	1,060	0,206	1,45	0,208	0,203
1,175	0,0871	1,060	0,212	1,47	0,216	0,210
1,442	0,0883	1,054	0,218	1,49	0,223	0,215
1,865	0,0892	1,050	0,222	1,54	0,233	0,223
2,276	0,0897	1,047	0,225	1,57	0,240	0,228
2,657	0,0896	1,048	0,224	1,63	0,246	0,232

¹⁾ F. H. MAC DOUGALL, Journ. Am. Chem. Soc. 52 (1930), 1390.

Tabelle 7

Die Löslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten des Silberacetats
in Natriumacetatlösungen (18° C)

NaOCOCH_3 Mol/Liter	AgOCOCH_3 Mol/Liter	$-\frac{1}{2} \log L_1$	$-\log f$	A	$-\log f$ berechnet nach (4)
0	0,0601	1,221	0,091	—	—
0,0503	0,0429	1,199	0,113	1,15	0,120
0,1005	0,0317	1,189	0,123	1,31	0,139
0,2011	0,0223	1,151	0,161	0,99	0,174
0,2513	0,0211	1,120	0,192	0,69	0,190
0,503	0,01533	1,050	0,262	0,52	0,256
1,005	0,01215	0,954	0,358	0,41	0,363

rechnet. (DOUGALL's Löslichkeitsbestimmungen sind bei 25° C ausgeführt.) Für die nitratfreien Lösungen wurde $-\log f$ nach (3) mit $A = 1,4$ berechnet. Die gefundenen Werte für $-\log f$ können mit den Formeln (3) oder (4) berechnet werden, wenn wir setzen:

Für Natriumnitratlösungen $A = 1,31$,

für Kaliumnitratlösungen $A = 1,43$, $B = -0,005$,

für Natriumacetatlösungen $A = 1,5$, $B = 0,16$.

Der A -Wert für Kaliumnitratlösungen ist identisch mit demjenigen A -Wert, den MAC DOUGALL selbst aus seinen Messungen berechnet hat.

10. Um einen Vergleich zwischen den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Silberbenzoats und Silberacetats in den verschiedenen Salzlösungen bei derselben Ionenkonzentration zu erhalten, haben wir die Tabelle 8 aufgemacht. In dieser sind die Werte für $-\log f$ bei einigen abgerundeten Äquivalentkonzentrationen (nicht Ionalitäten!) angegeben. Sie sind durch Interpolation der Daten in den Tabellen 1—7 erhalten. Aus dieser Zusammenstellung ersehen wir, daß die Aktivitätskoeffizienten des Silberbenzoats in Natrium-

Tabelle 8

$-\log f$ des Silberbenzoats und Silberacetats bei einigen
abgerundeten Ionennormalitäten

Ionen- normalität	Silberbenzoat in				Silberacetat in		
	NaNO_3	KNO_3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	NaOCOCH_3	NaNO_3	KNO_3	NaOCOCH_3
0,1	0,11	0,11	0,10	0,135	0,105	0,11	0,115
0,2	0,135	0,14	0,13	0,20	0,13	0,135	0,16
0,5	0,18	0,18	0,17 ¹⁾	—	0,18	0,175	0,255
1,0	0,21	0,205	—	—	0,215	0,205	0,36
2,0	0,24	0,23	—	—	—	0,22	—
3,0	0,235	0,23	—	—	—	—	—

¹⁾ Extrapoliert.

nitrat- und Kaliumnitratlösungen von derselben Ionenkonzentration sehr nahe gleich groß sind. Ähnliche Verhältnisse finden wir bei Silberacetat in denselben Salzlösungen, wenigstens bei Ionenkonzentrationen kleiner als etwa 1. Der Aktivitätskoeffizient des Silberbenzoats in Bariumnitratlösungen ist nahe gleich denjenigen in Natriumnitrat- und Kaliumnitratlösung, wenn man den Vergleich bei derselben Äquivalentkonzentration macht.

Vergleicht man den Aktivitätskoeffizienten des Silberbenzoats mit demjenigen des Silberacetats in Nitratlösungen derselben Art und derselben Ionenkonzentration, findet man, daß die beiden Aktivitätskoeffizienten gleich groß sind. Die Konstitution der Karbonsäureanionen scheint somit bei diesen Salzen nur eine geringe Bedeutung für die Größe des Aktivitätskoeffizienten zu haben.

Der Aktivitätskoeffizient des Silberacetats in einer Natriumacetatlösung ist viel kleiner als in einer Natriumnitratlösung von derselben Ionenkonzentration. In 1 m-Lösung ist der Unterschied in $\log f$ etwa 0,15, entsprechend etwa 40% in f . Die Wirkung des Natriumacetats auf die Aktivität des Silberbenzoats geht in derselben Richtung, soweit aus den wenigen ausführbaren Bestimmungen geschlossen werden kann.

11. Die gefundenen relativen Größen der Aktivitätskoeffizienten der beiden Silbersalze in den untersuchten Salzlösungen spiegeln sich in den A - und B -Werten der Formeln (3) und (4) ab. Die Werte dieser Konstanten werden hier in einem Zusammenhang mitgeteilt.

	Silberbenzoat in				Silberacetat in		
	NaNO ₃	KNO ₃	Ba(NO ₃) ₂	NaOCOCH ₃	NaNO ₃	KNO ₃	NaOCOCH ₃
A	1,37	1,42	1,80	1,5	1,31	1,43	1,5
B	-0,005	-0,005	—	0,27	—	-0,005	0,16
$\mu <$	3	3	0,6	0,3	1	2,7	1

Zu diesen Zahlen muß bemerkt werden, daß sie keine größere Genauigkeit besitzen. Ein etwas anderer A -Wert kann sehr gut in einem gegebenen Falle verwendet werden, wenn man eine entsprechende kleine Änderung in dem B -Wert einführt. Die A - und B -Werte sind nicht gewählt, um die möglichst kleinsten Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten $\log f$ -Werten zu erhalten. Sie sind nur so gewählt, daß diese Differenzen unter 0,01 zu liegen kommen, was auch in den meisten Fällen geglückt ist. Eine größere Genauigkeit lassen die Löslichkeitsbestimmungen nicht zu. Die A -Werte für die Natriumacetatlösungen sind gewählt, um für diese Lösungen A -Werte zu erhalten, die in der Nähe von den für

Nitratlösungen gültigen liegen. Ein A -Wert von 1,3 gibt nach der DEBYE-HÜCKEL-Theorie einen mittleren Ionendurchmesser von 4 Å, der recht plausibel scheint.

12. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen Aktivitätskoeffizienten und denjenigen, die mit den DEBYE-HÜCKEL-Formeln berechnet werden, dürfen wir aber nicht als einen Beweis für die Richtigkeit der DEBYE-HÜCKEL-Theorie für die konzentrierten Lösungen zu betrachten. Die Formeln können aber gut für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten verwendet werden. Als solche können sie aber, worüber man sich leicht überzeugen kann, durch andere einfacher gebaute Formeln ersetzt werden. Besonders geeignet hat sich die folgende Reihe erwiesen:

$$-\log f = a \sqrt[3]{\mu} + b \mu + \dots \quad (a \text{ und } b \text{ Konstanten}).$$

Unsere Berechnungen mit diesen Formeln sollen hier nicht wieder gegeben werden. Es genügt, auf ihre Verwendbarkeit hinzuweisen.

Experimenteller Teil

13. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei $18,0^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$ ausgeführt. Flaschen aus Jenaglas mit eingeschliffenen Stopfen wurden mit der Salzlösung und dem festen Silbersalz im Überschuß beschickt. Nachdem Gummikappen über den Stopfen gestülpt worden waren, wurden die Flaschen mit Metallklammern an eine in dem Thermostaten eingebaute rotierende Welle festgesetzt. In Zeiträumen von 6 bis 12 Stunden wurde eine filtrierte Menge der Lösung herausgenommen. Die Menge des Silbers darin wurde durch Titration nach VOLHARD bestimmt. Die Flaschen wurden in dem Thermostaten rotiert, bis die Titrationsen zeigten, daß die Lösungen gesättigt worden waren. Gewöhnlich wurde dieser Zustand nach etwa 2 Tagen erreicht. Die in den Tabellen angeführten Löslichkeiten sind Mittelwerte von drei verschiedenen Bestimmungen, die höchstens 1% voneinander lagen.

Die verschiedenen Salzlösungen wurden, wenn die Salzkonzentration gleich oder kleiner als einmolar war, mittels einer 1/m-Salzlösung dargestellt. Diese Stammlösung wurde durch Einwägung des reinen Salzes erhalten. Die weniger konzentrierten Lösungen wurden aus dieser durch Verdünnung dargestellt. Die Konzentration der Stammlösungen wurden durch Analysieren kontrolliert. Bariumnitrat ist zu schwer löslich, um eine 1/m-Stammlösung zu bereiten. Hier wurde eine 0,2/m-Lösung verwendet. Die zwei- und dreimolaren Nitratlösungen wurden direkt durch Einwägung der Salze bereitet.

Die bei der Bereitung der Salzlösungen verwendeten Salze waren alle von Kahlbaum bezogen und mit der Bezeichnung „Zur Analyse“ versehen.

14. Silberbenzoat und Silberacetat wurden durch Fällern von Natriumbenzoatlösung (aus Benzoesäure und kohlenstofffreier Natronlauge) bzw. Natriumacetatlösung (aus Kahlbaum's Natriumacetat „Zur Analyse“) mit Silbernitratlösung bereitet. Die ausgefällten Salze wurden abgesogen und sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen. Danach wurden sie im Vakuumexsikkator getrocknet. Nach dem Trocknen zeigte das Silberbenzoat 47,3% Ag (berechnet 47,1) und das Silberacetat 64,4 (berechnet 64,6).

Zusammenfassung

Die Löslichkeiten des Silberbenzoats und des Silberacetats in einigen Salzlösungen wurden bestimmt. Daraus wurden die mittleren Aktivitätskoeffizienten dieser Salze in den Salzlösungen berechnet. Es zeigte sich, daß die gefundenen Aktivitätskoeffizienten in ihrer Abhängigkeit der Ionalitäten der Lösungen mittels den DEBYE-HÜCKEL-Formeln dargestellt werden könnten, wenn man geeignete Größen der Konstanten wählte.

Lund, Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung, November 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1931.

Über die wasserfreien Kupferhalogenocarbonyle

VON OTTO HEINRICH WAGNER

Mit einer Figur im Text

Die Kenntnis über Metallkohlenoxydsalze ist in den letzten Jahren wesentlich ergänzt worden¹⁾ und umfaßt bisher Verbindungen der Metalle der achten Gruppe sowie der Nebenreihen der ersten und zweiten Gruppe des periodischen Systems. In der Gasanalyse und in den technischen Verfahren zur Entfernung des Kohlenoxyds aus Gasgemischen und zu seiner Reindarstellung wurden bisher, soweit Absorptionsverfahren in Frage kamen, ausschließlich ammoniakalische Lösungen der Salze des einwertigen Kupfers verwendet.²⁾ Es entstehen hierbei Salze der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, wobei Cl durch die anderen Halogene, H_2O durch eine Reihe organischer Basen ersetzt werden kann. Der technischen Anwendung der gelösten Salze standen verschiedene Eigenschaften dieser Kupro-lösungen entgegen, einmal die Schwerlöslichkeit der gebildeten Komplexe, die gerade in den besten Absorptionsgemischen aus der Lösung ausfielen und den Wäscher verstopften, dann die Angreifbarkeit der Gefäßwandungen durch die alkalischen und sauren Lösungen, wobei ein Austausch der Metalle zur Entfernung des Kupfers aus der Lösung führte, und weiter die Zersetzlichkeit der Kuprocarbonylverbindungen, die bei höheren Temperaturen statt zu einer Wiedergewinnung des absorbierten Kohlenoxyds häufig zu Kupferabscheidung und Carbonatbildung führte. Die Verfahren ergaben in allen Fällen eine maximale Aufnahme von 1 Mol CO auf 1 Mol Cu^+ oder, auf die technisch verwendete Laktat- oder Formiatcarbonatgemische umgerechnet, eine Aufnahme von 13—15 Volumina CO auf 1 Vol des Absorptionsmittels.

Im Zusammenhang mit einer Reihe von Untersuchungen des hiesigen Institutes über die Speicherung des Kohlenoxyds und seine

¹⁾ W. MANCHOT u. H. GALL, Ber. 59 (1926), 1060 (15. Mitteilung über Metallkohlenoxydsalze); W. HIEBER u. G. BADER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 193; W. HIEBER, K. RIES, G. BADER, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 215; W. HIEBER u. E. BECKER, Ber. 63 (1930), 1405 (6., 7. u. 8. Mitteilung über Metallecarbonyle).

²⁾ Vgl. GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem. 5 (1909), 1032 ff.; D.R.P. 289 694 (3. April 1914) der B.A.S.; W. GUMP u. J. ERNST, Ind. Eng. Chem. 22 (1930), 382.

Gewinnung aus Gasgemischen ließ es die Beobachtung, daß nicht nur die wasserhaltigen Carbonylhalogenide in festem Zustand isoliert werden konnten, sondern auch in alkalischen Lösungen organischer Cuprosalze carbonylhaltige Bodenkörper erhalten wurden, wünschenswert erscheinen, die Aufnahme von Kohlenoxyd durch feste Salze zu untersuchen. Das Arbeiten in festem Aggregatzustand würde ja zwei Vorteile mit sich bringen. Einmal wird die störende Korrosion der Gefäßwände vermieden, ferner ist als weiterer Vorteil eine Erhöhung der Aufnahmefähigkeit für Kohlenoxyd pro Volumeneinheit des Absorptionsgefäßes zu erwarten. Eine Steigerung des Fassungsvermögens eines gegebenen Raumes für Kohlenoxyd ist deshalb von technischem Interesse, weil es so gelingt, in einer Stahlbombe die mit einem Absorptionsmittel gefüllt ist, mehr Kohlenoxyd unterzubringen, als in der leeren Bombe unter dem üblichen Druck von 150 Atm.

Eine einfache Berechnung soll — nunmehr unter Verwendung der im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnisse über die Existenz fester Additionsprodukte von Kohlenoxyd an wasserfreie Cuprohalogenide — diese Vorteile anschaulich machen.

Eine Kohlenoxydbombe von 40 Liter Inhalt wiegt etwa 70 kg und faßt bei 150 Atm. etwa $6 \text{ m}^3 \text{ CO} = 7 \text{ kg}$. Füllt man die leere Bombe mit festem Kupferchlorür von der Dichte 3,53, so bringt man in der Bombe unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Salzes bei Kohlenoxydaufnahme etwa 100 kg Cu_2Cl_2 unter, die bei einer Aufnahme von 2 Mol CO 28 kg CO in reversibler Weise zu binden vermögen. Die mit Cu_2Cl_2 gefüllte Bombe vermag also im gleichen Volumen etwa die vierfache Menge an Kohlenoxyd aufzunehmen wie in leerem Zustand bei 150 Atm. Auch bei Einsetzung des höheren Bombengewichts der salzgefüllten Bombe kann pro Gewichtseinheit immer noch die doppelte Menge Kohlenoxyd untergebracht werden. Hierbei ist nicht berücksichtigt, daß infolge des geringen Dampfdruckes der Substanz, der auch unter den ungünstigsten Temperaturverhältnissen kaum 5 Atm. erreicht, die Wandstärke des Versandgefäßes dem Druck entsprechend wesentlich herabgesetzt werden kann, so daß sich bei Betrachtung der Gewichtsverhältnisse ein noch wesentlich günstigeres Bild ergibt.

Über eine Umsetzung der festen Cuprohalogensalze mit Kohlenoxyd war bisher nichts bekannt. Weder W. MANCHOT und J. N. FRIEND¹⁾ noch W. A. JONES²⁾ konnten in ihren Untersuchungen eine Reaktion

¹⁾ W. MANCHOT u. J. N. FRIEND, Ann. 359 (1908), 100.

²⁾ W. A. JONES, Am. Chem. Journ. 22 (1899), 287.

der wasserfreien Salze oder ihrer alkoholischen Lösungen feststellen und die ersteren äußerten über den Vorgang der Bildung dieser Carbonylsalze, daß sie „Kohlenoxyd nur zugleich mit Wasser oder solchen Substanzen wie Anilin, NH_3 u. a., welche an Stelle von Wasser treten können“, binden.¹⁾

Bei einem Versuch, das Verhalten des handelsüblichen Cuprochlorides gegen Kohlenoxyd bei hohem Druck zu studieren, zeigte sich jedoch, daß geringe Mengen von CO absorbiert wurden. Das Salz befand sich hier in einem Stahlautoklaven unter einem Druck von 100 Atm. CO. Die Reaktion kam zunächst zum Stillstand und konnte erst durch dauerndes Schütteln im Verlauf von 5 Tagen zum Abschluß gebracht werden. Verlauf und Endpunkt der Reaktion wurde durch Wägung kontrolliert und ergab eine Aufnahme von etwa 2 Mol CO auf 1 Mol Cu_2Cl_2 .

Die Analyse des verwendeten Kupferchlorürs ergab:

0,1606 g Cu	0,1609 g Cu
0,3628 g AgCl	0,3624 g AgCl
Mittel:	0,1607 g Cu
	0,0897 g Cl
	0,0105 g H_2O

eingewogen: 0,2610 g

Gefunden: 0,2609 g

Zusammensetzung: 1 Mol Cu_2Cl_2 + 0,46 Mol H_2O .

Nach schnellem Ablassen des Kohlenoxydüberdruckes konnte das Carbonylsalz bei 60° und Atmosphärendruck vollständig zersetzt werden. Die Wiederaufnahme des Kohlenoxyds erfolgte nun wesentlich schneller und verlief bei Druckerhöhung in einem Tage bis zum Endpunkt. Der Vorgang der Aufnahme ist so zu deuten, daß bei der Einwirkung des Kohlenoxyds auf das feinkristalline Cuprochlorid das an der Oberfläche gebildete Carbonylsalz den Kristallkern zunächst vor weiterem Angriff schützt. Erst durch dauerndes Schütteln konnte die Reaktion dadurch zu Ende geführt werden, daß die Kristalloberfläche von dem Reaktionsprodukt immer wieder befreit wurde. Es entsteht ein weißes voluminöses Pulver, das bei Berührung mit Luft schnell Kohlenoxyd abgibt, während es bei gewöhnlichem Druck in Kohlenoxydatmosphäre nur langsam und unvollständig zersetzt wird. Die äußerst feine Verteilung des Cuprochlorids bleibt hierbei erhalten. Es ist bemerkenswert, daß das Kohlenoxyd von Cuprochlorid nicht nur absorbiert wird, sondern daß bei Präparaten, die an der Luft bereits geringe Mengen von Cuprioxychlorid gebildet

¹⁾ Es ist jedoch wahrscheinlich, daß in der bekannten GATTERMANN-KOCH'schen Synthese aromatischer Aldehyde feste Additionsprodukte der unten beschriebenen Zusammensetzung als Kohlenoxydüberträger wirken.

hatten, zunächst eine Reduktion des Cuprions stattfindet, so daß in allen Fällen rein weiße Carbonylsalze erhalten wurden. Der Prozeß der Aufnahme und Abgabe von Kohlenoxyd kann häufig wiederholt werden, ein Nachlassen der Reversibilität wurde nicht bemerkt.

Die quantitative Bestimmung des gewonnenen Kupfercarbonylchlorids geschah:

1. Durch direkte gravimetrische Bestimmung. Ein Stahlautoklav von bekanntem Rauminhalt wurde mit einer bestimmten Menge Kupferchlorür beschickt und Kohlenoxyd so lange aufgepreßt, bis der Druck konstant blieb. Durch Wägung des aufgenommenen Kohlenoxyds und durch Bestimmung des Druckes im Autoklaven wurde dann bei Berücksichtigung der Verkleinerung des freien Raumes durch das Kupferchlorür ($D. = 3,53$) die durch das Salz absorbierte Kohlenoxydmenge berechnet. Bei 47 Atm. wurden durch 100 g Cu_2Cl_2 29,8 g CO aufgenommen $= 2,10 \text{ Mol CO/Mol Cu}_2\text{Cl}_2$. Bei 19 Atm. wurden durch 100 g Cu_2Cl_2 25,46 g CO aufgenommen $= 1,80 \text{ Mol CO/Mol Cu}_2\text{Cl}_2$.

2. 100 g Cu_2Cl_2 wurden bis zur Sättigung mit CO bei 100 Atm. behandelt, der Überdruck schnell abgelassen, das Salz bei 60° zersetzt und das gebildete Volumen CO bestimmt zu: 23,915 l/CO 20° , 760 mm Hg.

1 g Mol Cu_2Cl_2 absorbierte 1,966 g Mol CO.

3. In einem Kölbchen, welches mit einem Hahn und einer angesetzten Glaskapillare verschlossen war, wurden 1,7630 g Cu_2Cl_2 eingewogen. Das Gefäß wurde mit offenem Hahn in das Innere eines Autoklaven gebracht, dieser evakuiert, und langsam Kohlenoxyd aufgepreßt. Nach einigen Tagen wurde der Druck langsam abgelassen, der Autoklav schnell geöffnet und der Hahn des Kölbchens geschlossen. Nach Wägung wurde das Kölbchen in den Autoklaven wieder eingebracht, der Hahn geöffnet und Kohlenoxyd aufgepreßt. Dieser Vorgang wurde wiederholt, bis die Gewichtszunahme der Substanz im Kölbchen beendet war. Durch die Kapillare wurde vermieden, daß beim Öffnen des Autoklaven die eintretende Luft in das Kölbchen diffundiert und die Zersetzung des im Inneren entstandenen Carbonylsalzes beschleunigt. In zwei gleichartigen Messungen wurde einmal Kupfer und Chlor gravimetrisch bestimmt und aus der Gewichts-differenz die Menge Kohlenoxyd (und Wasser) errechnet. Im zweiten Falle wurde in der Probe der Wasser- und Kohlenoxydgehalt durch Erhitzen im Stickstoffstrom in der üblichen Weise bestimmt.

Bei der ersten Probe wurden gefunden:

	0,6056 g Cl
	1,086 g Cu
	<hr/> 1,6916 g Cu_2Cl_2
Endgewicht der Substanz:	2,2654 g
	<hr/> - 1,6916 g Cu_2Cl_2
	<hr/> 0,5738 g CO(+H ₂ O)

Bei der zweiten Probe wurde der Wassergehalt zu: 0,50 g Mol/Mol Cu_2Cl_2 , und der Kohlenoxydgehalt zu: 2,10 g Mol/Mol Cu_2Cl_2 bestimmt.

Nimmt man bei der ersten Probe den H_2O -Gehalt im Mittel aus verschiedenen Analysen mit 0,48 g Mol H_2O /Mol Cu_2Cl_2 an, so errechnet sich der CO-Gehalt zu 0,5030 g CO oder 2,10 g Mol CO/Mol Cu_2Cl_2 .

Ein Vergleich der nach verschiedenen Analysenmethoden erhaltenen Werte gibt in Anbetracht der Tatsache, daß das äußerst fein verteilte Pulver auch eine nicht auf chemische Umsetzung beruhende Adsorptionsfähigkeit aufzuweisen vermag, eine befriedigende Übereinstimmung in dem Sinn, daß der auf festem Wege erhaltenen Verbindung die Formel $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO}$ zukommt.

Die Verbindung $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{CO}$

Analog zur Herstellung des Cuprocarbonylchlorids wurde mit einem nach der Methode von G. BODLÄNDER und O. STORBECK¹⁾ im Dunklen hergestellten Cuprobromid die Verbindung $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{CO}$ hergestellt.

Die Analyse des Cuprobromides ergab die folgenden Werte:

Angewandte Menge Cu_2Br_2	Gefunden		Σ
	Cu	Br	
0,2476 g	0,1098	0,1378	0,2476
0,2476 g	0,1100	0,1379	0,2479

Die Analyse des gebildeten $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{CO}$ geschah einmal nach Methode 3 und ergab die Aufnahme von

2,30 g Mol CO/Mol Cu_2Br_2 .

Bei einer zweiten völlig neu hergestellten Probe wurde 1,0802 g $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{CO}$ unter Luftabschluß im Stickstoffstrom zersetzt, das gebildete Kohlenoxyd bestimmt zu 117,8 cm³ CO 0° 760 mm. Die Kohlenoxydaufnahme betrug hier 1,70 g Mol CO/Mol Cu_2Br_2 . Die Absorption geschah sehr langsam und war erst nach 14 Tagen zu Ende. Es war deshalb schwierig, den Endpunkt der Aufnahme zu erkennen. Der erste der obengenannten Werte wurde erreicht, nachdem das Cu_2Br_2 einige Wochen unter CO-Druck gestanden hatte. Der zweite Wert ist einer Probe bereits nach 3 Tagen entnommen.

Die Verbindung $\text{Cu}_2\text{J}_2 \cdot 2\text{CO}$

Die Herstellung des analogen Kupfercarbonyljodides wurde durch monatelange Behandlung von Cu_2J_2 unter Kohlenoxyddruck versucht.

Das verwendete Präparat wies die folgende Zusammensetzung auf:

Verwendetes Cu_2J_2	Gefunden		Σ
	Cu	J	
0,4490	0,1494	0,2976	0,4470
0,4490	0,1492	0,2974	0,4466

¹⁾ G. BODLÄNDER u. O. STORBECK, Z. anorg. Chem. 31 (1902), 458.

In zwei Präparaten wurde eine Kohlenoxydaufnahme von:

0,013 g CO/ 3,248 g Cu_2J_2

und

0,342 g CO/13,635 g Cu_2J_2

festgestellt, im besten Falle also eine Aufnahme von 0,34 g Mol CO/Mol Cu_2J_2 .

In einer Reihe weiterer Versuche wurde die Kohlenoxydaufnahme an festem Cu_2O , CuCN und Gemischen von feinverteiltem Kupfer und Kupfersulfat untersucht, wobei in keinem Fall eine nennenswerte Kohlenoxydaufnahme bemerkt wurde. Um eine Täuschung in der Beurteilung des aufgenommenen Kohlenoxyds durch seine Umsetzung mit evtl. vorhandenen geringen Mengen von Cuprisalz zu vermeiden, wurde in allen Fällen die Kohlenoxydaufnahme sowohl gravimetrisch, wie durch Entgasen des Salzes nach dem Entspannen und Bestimmung der abgegebenen Gasmenge durchgeführt.

Die Geschwindigkeit der Kohlenoxydaufnahme ist wesentlich für die Verwendung als Absorptionsmittel. Bei der Verwendung der festen Cuprohalogenide wurde bisher von chemisch reinen Präparaten ausgegangen, die in einem Falle (beim Cu_2Cl_2) geringe Mengen H_2O enthielten, während das Bromid und Jodid über Chlorcalcium getrocknet war. Wie aus den experimentellen Daten hervorgeht, steigt die Reaktionsdauer von Chlorid zum Bromid stark an, während beim Jodid eine quantitative Umsetzung nicht mehr erzielt werden konnte. In der Reihenfolge der Umsetzungsgeschwindigkeit besteht demnach Übereinstimmung mit den Angaben von W. MANCHOT und J. W. FRIEND, die bezüglich der Aufnahmefähigkeit der ammoniakalischen Cuprohalogenidlösungen ebenfalls eine Verzögerung der Kohlenoxydaufnahme von Chlorid zum Jodid feststellten. Versuche mit verschiedenen Präparaten von Cu_2Cl_2 , die frisch hergestellt und in der üblichen Weise getrocknet wurden und weniger als 1‰ Wasser enthielten, zeigten jedoch eine sehr verschiedene Aufnahmegeschwindigkeit, so daß es notwendig schien, die Rolle des Wassers auf den Reaktionsmechanismus zu studieren.

Es wurden zu diesem Zweck je eine Probe von Cu_2Cl_2 und Cu_2Br_2 einige Wochen bei 150° im Dunklen in einer mit P_2O_5 beschickten Trockenpistole im Vakuum erhitzt. Die Präparate waren dann in dem sorgfältig durch Erhitzen getrockneten Autoklaven in Glasgefäße eingesetzt und 150 Atm. trockenes Kohlenoxyd aufgepreßt. Weder bei Cu_2Cl_2 noch bei Cu_2Br_2 konnte eine Verunreinigung analytisch nachgewiesen werden, beide Salze wiesen die theoretisch geforderte Zusammensetzung auf. Nach einem Monat wurde die aufgenommene Kohlenoxydmenge durch Erhitzen der Autoklaven nach vorherigem Ablassen des Überdruckes bestimmt.

Das Cu_2Cl_2 hatte pro Mol 1,996 Mol CO absorbiert, das Cu_2Br_2 hatte pro Mol: 2,018 Mol CO absorbiert.

Die Kohlenoxydaufnahme der Kupferhalogenide entsprach demnach genau der theoretisch geforderten Menge und geht ohne Mit-hilfe von Wasser vor sich. Die von W. MANCHOT und J. N. FRIEND geäußerte Ansicht, daß die Carbonylbildung nur bei einer gleichzeitigen Bindung von Wasser stattfindet, trifft demnach nicht zu. Es soll jedoch nicht bestritten werden, daß dem Wasser in dieser Reaktion die Rolle eines Beschleunigers zukommt.

Um einen Einblick in die Stabilität der Cuprocarbonylhalogenide zu bekommen, wurden für das Chlorid und Bromid in einem Temperaturbereich von -20° bis $+50^\circ$ bzw. $+20^\circ$ die Dampfdrucke bestimmt. Zur Verwendung kamen zwei Präparate der vollständig wasserfreien Cuprohalogenide. Die Salze wurden in einem Kölbchen, das mit einem Glashahn verschließbar war, im Autoklaven 1 Monat lang unter einem Kohlenoxyddruck von 100 Atm. gehalten. Nach Ablassen des Überdruckes im Autoklaven wurde das Kölbchen sofort verschlossen und gewogen, um die quantitative Umsetzung des Cuprosalzes zu kontrollieren. Es wurde dann ein Manometer angeschlossen und drei- bis viermal kurz evakuiert. Hierbei wird jedesmal Kohlenoxyd aus dem Salz bis zum Gleichgewichtsdruck entwickelt und dient dazu, Spuren von Luft, die beim Öffnen des Autoklaven in das Innere gelangt sind und eine beschleunigte Zersetzung des Salzes hervorrufen würden, zu entfernen. Zur Verwendung kam etwa 20 g Carbonylsalz, so daß die beim Spülen entfernte Menge von etwa 200 cm^3 CO gegenüber dem insgesamt vom Kupferhalogenid absorbierten Gas keine nennenswerte Rolle spielt. In beiden Fällen wurden so die Dampfdruckbestimmung mit nahezu gesättigtem Salz durchgeführt.

Die Einstellung des Gleichgewichtsdruckes bei den verschiedenen Temperaturen geschah außerordentlich langsam, so daß diese tagelang konstant gehalten werden mußten. Während sich mit steigenden Temperaturen die Gleichgewichte noch relativ schnell einstellten und nach Tiefkühlung und Wiederholung des Versuchs bei steigender Temperatur auch reproduzieren ließen, wurde der Gleichgewichtsdruck von höheren Drucken her nicht erreicht. Die Messungen sind in der Fig. 1 in logarithmischer Auftragung von p gegen $1/T$ dargestellt und können in befriedigender Weise durch eine Gerade wiedergegeben werden. Der Zersetzungsdruck beträgt hiernach für 0°C beim Chlorid 67 mm, beim Bromid 447 mm, bei 20°C beim Chlorid 235 mm, beim Bromid

bereits etwa 1,67 Atm. Unter der Anwendung der NERNST'schen Näherungsformel zur Berechnung der mittleren Dissoziationswärme

$$\bar{U} = \frac{4,573 (\log p_2 - \log p_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

ergeben sich folgende Werte:

für $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO}$: $T_1 = -10^\circ \text{C} + 273$; $p_1 = 3,41 \text{ cm}$ $\bar{U} = 9,8 \text{ kcal}$

$T_2 = +10^\circ \text{C} + 273$; $p_2 = 12,9 \text{ cm}$

für $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{CO}$: $T_1 = -10^\circ \text{C} + 273$; $p_1 = 25,3 \text{ cm}$ $\bar{U} = 8,2 \text{ kcal}$

$T_2 = +10^\circ \text{C} + 273$; $p_2 = 77,3 \text{ cm}$

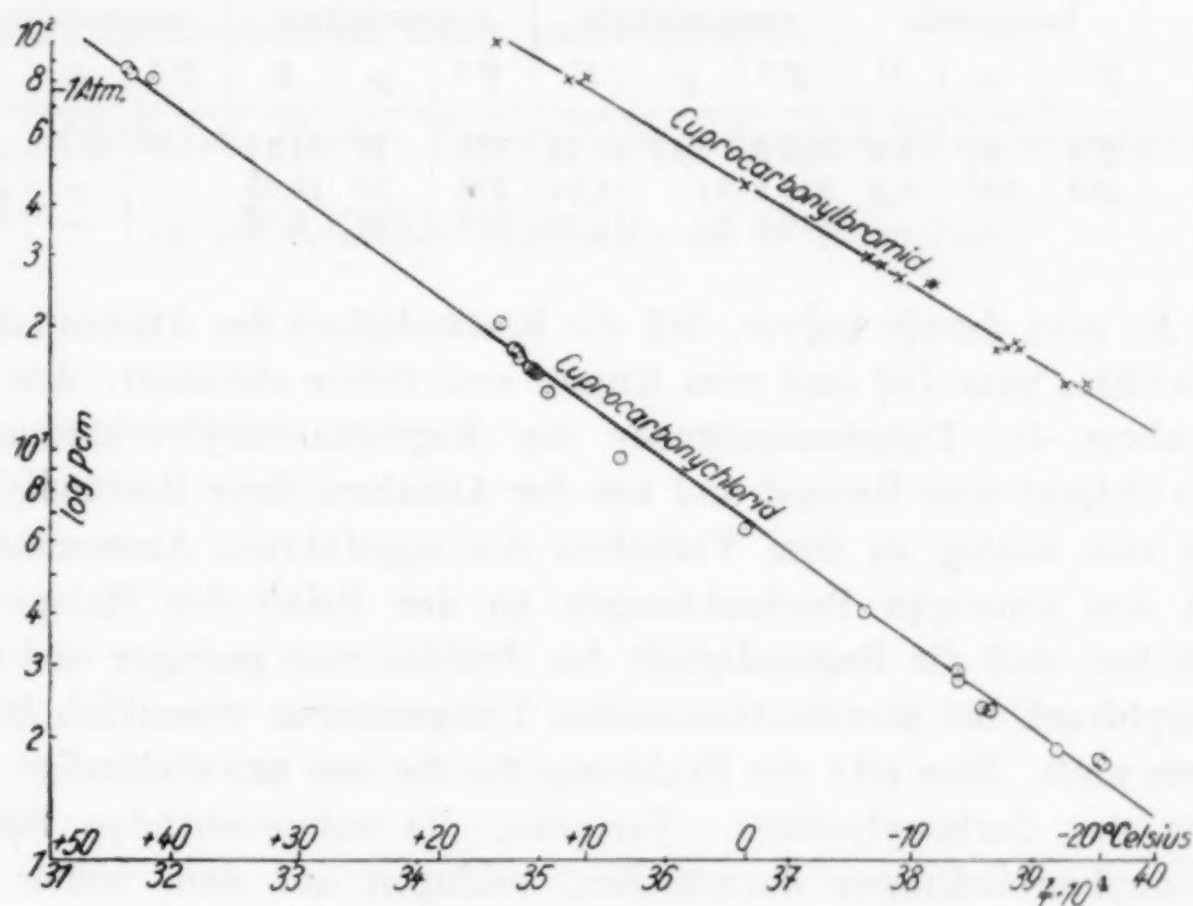


Fig. 1. Dampfdruckkurve

Eine Untersuchung des entsprechenden Carbonyljodids wurde unterlassen, weil der Vergleich der Messungen dieses nur zum kleinsten Teil die Carbonylverbindung enthaltenden Salzes mit den Messungen des Dampfdruckes an dem fast völlig gesättigtem Chlorid und Bromid nicht einwandfrei erschien und die Einstellung der jeweiligen Gleichgewichtsdrucke zu langsam erfolgte.

Frühere Untersuchungen von W. BILTZ, W. WEIN¹⁾ und W. STOLLENWERK²⁾, über die Zersetzungsdrucke der Ammoniakate

¹⁾ W. BILTZ u. W. WEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 192 (Au).

²⁾ W. BILTZ u. W. STOLLENWERK, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 174 (Ag); 119 (1921), 97 (Cu).

der einwertigen Kupfer-, Silber- und Goldhalogenide hatten ergeben, daß in allen Fällen mit einem starken Anstieg der Zersetzungsdrucke vom Chlorid zum Jodid bei übereinstimmenden Temperaturen zugleich ein Abfall der Dissoziationswärme zu beobachten war. In nachfolgender Tabelle sind zum Vergleich die Werte für die Dissoziationswärmen der Monaminhalogenide der Edelmetalle und je ein Beispiel für die Zersetzungsdrucke bei übereinstimmenden Temperaturen gegeben.

	Kuprocarbonylhalogenide			Kuprohalogenammoniakate			Silberhalogenammoniakate			Aurohalogenammoniakate		
	T°	p	\bar{U}	T°	p	U	T°	p	U	T°	p	$U^1)$
Cl . .	273	67	9,8	349,3	1,41	16,73	273	17	11,11	—	—	24,6
Br . .	273	447	8,2	349,8	31	14,64	273	30	10,65	—	—	22,7
J . .	—	—	—	349,6	30	14,70	273	617	8,56	—	—	15,6

Es geht daraus hervor, daß die Beständigkeit der Ammoniakate vom Chlor zum Jod und vom Kupfer zum Silber abnimmt. Aus der Zunahme der Zersetzungsdrucke der Kupfercarbonylverbindungen vom Chlorid zum Bromid und aus der Abnahme ihrer Beständigkeit läßt sich analog zu dem Verhalten der angeführten Ammoniakate und den sonstigen Beobachtungen an der Reihe der Halogenide schließen, daß die Beständigkeit des Jodides weit geringer und sein Dampfdruck bei übereinstimmenden Temperaturen wesentlich höher liegen muß. Dies gibt die Erklärung für die nur unvollständige Bildung des Carbonyljodides. Versuche, die entsprechenden Silbercarbonylverbindungen darzustellen, schlugen auf dem bisher beschriebenen Weg fehl und finden eine befriedigende Erklärung, wenn man die Verringerung der Beständigkeit der Ammoniakate vom Kupfer zum Silber heranzieht.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Reaktionen von festen Cuprohalogeniden mit Kohlenoxyd bei hohem Druck untersucht und die Existenz der Verbindungen $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CO}$ und $\text{Cu}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{CO}$ festgestellt. Die Existenz des Cuprocarbonyljodids wurde wahrscheinlich gemacht, jedoch ist die Reaktion so träge, daß die Aufnahme von Kohlenoxyd weit unter dem Verhältnis $1\text{Cu}^+:1\text{CO}$ blieb.

¹⁾ Die Werte für die Dissoziationswärmen entstammen kalorimetrischen Messungen von W. BILTZ und W. WEIN.

2. Es wurde der Einfluß geringer Mengen Wasser auf den Ablauf der Reaktion untersucht und festgestellt, daß auch bei völliger Abwesenheit von Wasser die Aufnahme von Kohlenoxyd stattfindet. Eine katalytische Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit konnte jedoch beobachtet werden.

3. Eine Reihe weiterer Cuproverbindungen wurde untersucht, ohne daß eine Kohlenoxydaufnahme festzustellen war.

Es sei mir gestattet, Herrn Geheimrat FRANZ FISCHER für seine Anregung und sein lebhaftes Interesse am Verlauf dieser Untersuchung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1931.

Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. III.

Von H. VON WARTENBERG und W. GURR

Mit 11 Figuren im Text

In Fortsetzung der bisherigen Arbeiten über die Schmelzdiagramme der Oxydmischungen mit ZrO_2 ¹⁾ sind noch eine Reihe weiterer für diese Temperaturen in Frage kommenden Oxydgemische untersucht.

§ 17. Fe_2O_3 - ZrO_2 . Die Mischungen wurden mit geglühtem Oxalat von Kahlbaum hergestellt. Das Existenzgebiet von Fe_2O_3 reicht bis

etwa 1400° in Luft²⁾, darüber hinaus zerfällt es je nach der Zersetzungszeit in Fe_3O_4 und O_2 . Die meisten der im folgenden beobachteten Temperaturen liegen dicht über 1500° . Da die Erhitzungsdauer nur etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute betrug, kann die Zersetzung nur wenige Prozent betragen haben. Dagegen ist der höherliegende Schmelzpunkt natürlich mehr oder weniger gefälscht. Wir fanden ihn in Übereinstimmung mit den Literaturangaben³⁾ je nach der Erhitzungsdauer zu 1550 — 1590° . Die Mischungen mußten mit Bakelit zu Häkchen geformt werden, da Stärke zu rasch

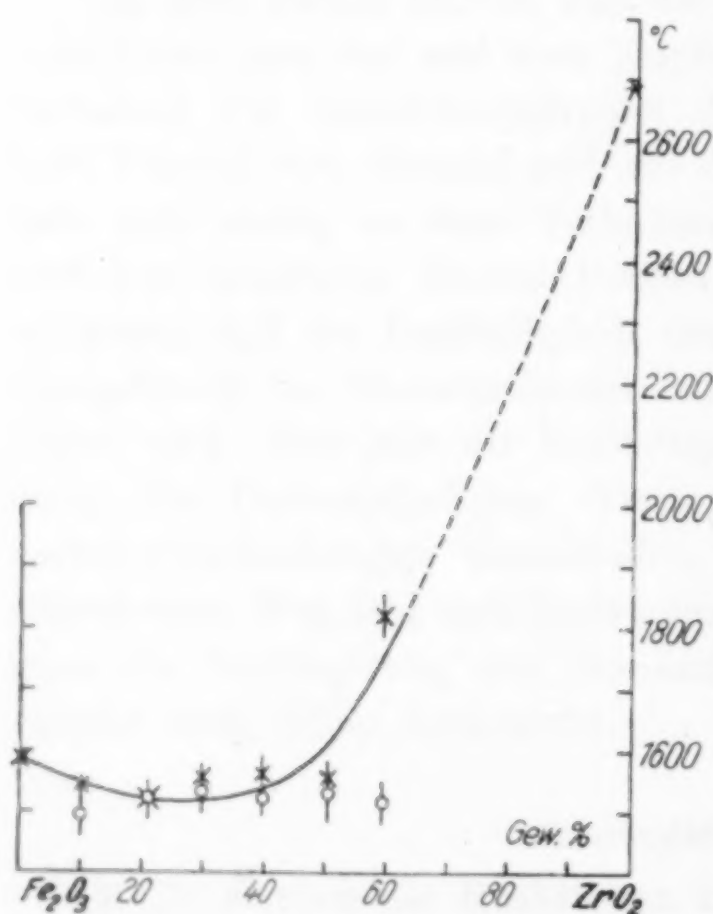


Fig. 1

verbrannte. Zur Analyse wurden die blauschwarzen, blasigen Schmelzkugeln mit NaHSO_4 aufgeschlossen, mit SnCl_2 reduziert und das Eisen titriert, das ZrO_2 aus der Differenz bestimmt. Das Eisenoxyd-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 343; **190** (1930), 178.

²⁾ Nach R. RUER; weitere Literatur vgl. Handbuch GMELIN-KRAUT Fe, B. S. 89.

³⁾ Handbuch GMELIN-KRAUT, Fe, B. S. 78.

gemisch verdampfte erst stark von 1800° ab (10% in 15 Minuten, bei 2200° 50% in 15 Minuten), so daß höhere Schmelzpunkte nicht untersucht werden konnten, was sich auch mit Hinblick auf die steigende Zersetzung des Fe_2O_3 verbot, da nach OBERHOFFER¹⁾ auch das Fe_3O_4 über 1600° in FeO übergeht. Das Diagramm zeigt eine einfache eutektische Mischung bei 1520° , die auch mit den Erweichungspunkten übereinstimmt (Kreise in der Figur). Die sehr tief liegende Eutektikumtemperatur, bedingt durch den relativ niedrigen Schmelzpunkt des Fe_2O_3 , gibt die Erklärung dafür, daß in der Praxis Zirkongeräte durch kleine Mengen Eisenoxyd durchfressen werden.

§ 18. $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{--ZrO}_2$. Alle Oxyde des Mn gehen über 1000° in Mn_3O_4 über, über dessen Dissoziation nichts bekannt ist. Nach der von ROTH²⁾ neu bestimmten Wärmetönung $2\text{Mn}_3\text{O}_4 = 6\text{MnO} + \text{O}_2 - 112$ ist der p_{O_2} des Mn_3O_4 noch beim Schmelzpunkt 1705° kleiner als 0,1 mm nach dem NERNST'schen Wärmetheorem. Demnach ist in dem untersuchten Temperaturgebiet Mn_3O_4 beständig. Zur Herstellung der Gemische wurde MnO_2 „gefällt“, von Kahlbaum, mit ZrO_2 gemischt, im Knallgasgebläse geschmolzen und die Kugeln in einen Hartmetallmörser (Osram-Gesellschaft) gepulvert, was bei ihrer außerordentlichen Härte große Mühe machte. Der bisher nicht bestimmte Schmelzpunkt des reinen Mn_3O_4 war 1705° . Seine Verdampfung war etwa ebenso stark wie die vom Eisenoxyd. Zur Analyse wurde mit NaHSO_4 aufgeschlossen, mit ZnO neutralisiert und mit KMnO_4 -Lösung titriert, deren Titer empirisch mit einer reduzierten KMnO_4 -Lösung gestellt war. Das Diagramm zeigt ein einfaches Eutektikum bei 1620° . Im metallographischen Schliff

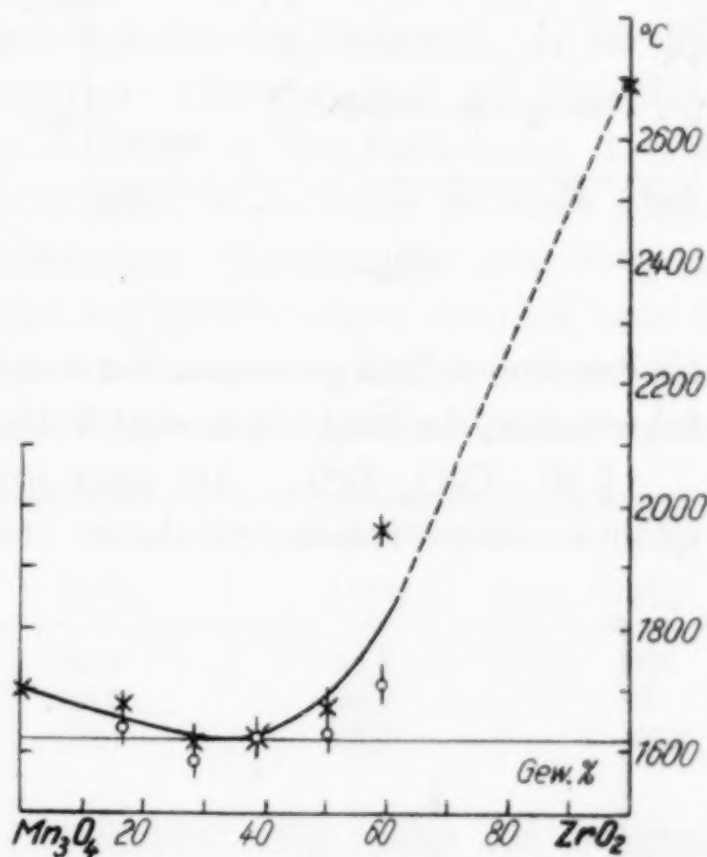


Fig. 2

¹⁾ P. OBERHOFFER, Stahl u. Eisen 47 (1927), 1533.

²⁾ W. ROTH, Arch. Eisenhüttenwesen 3 (1929), 339.

einer Kugel von 50% Mn_3O_4 zeigten sich bei 700facher Vergrößerung helle Kristallite (ZrO_2) in der lamellaren schwarzen Grundmasse.

§ 19. ZnO-ZrO_2 . Da das ZnO bekanntlich leicht flüchtig ist¹⁾, war nicht zu erwarten, daß an ZrO_2 reichere Gemische untersucht werden konnten.

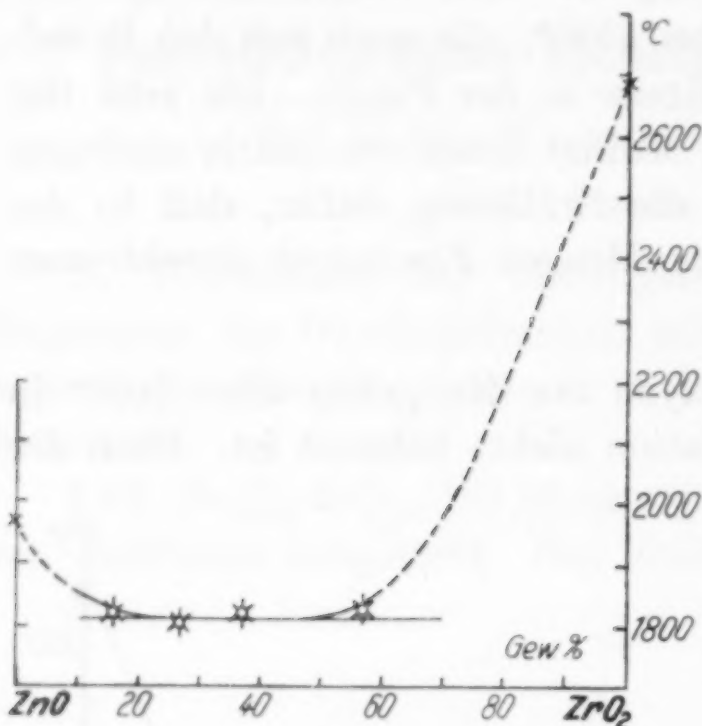


Fig. 3

In der Tat konnte bei Mischungen mit 60% ZnO , die bei 1830° schmolzen, durch 15 Minuten langes Erhitzen auf 1700° dieser Schmelzpunkt überschritten und bis 2500° erhitzt werden, wobei alles ZnO herausdampfte. Zur Analyse wurde mit NaHSO_4 aufgeschlossen und das Zn nach der Tüpfelmethode bestimmt. Die Perlen waren grünlich weiß. Das Diagramm zeigt auch hier ein bei 1810° liegendes Eutektikum. Offenbar ist bei den hohen Temperaturen der sonst basische Charakter des ZnO verschwunden, da man sonst eine Verbindung mit ZrO_2 erwarten sollte.

§ 20. $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Als ganz unbeständig erwies sich das durch Glühen sehr reinen Oxalates hergestellte grünlich-gelbe CeO_2 .

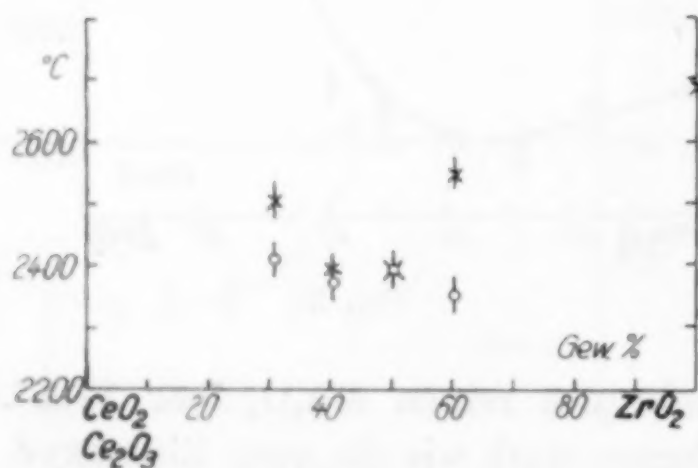


Fig. 4

Die Schmelzpunktsbestimmung von RUFF²⁾ mit 1950° ist zweifellos durch Karbidbildung entsteht. Er konstatierte aber auch schon, daß das Innere der Schmelzen beim Glühen an der Luft 2% an Gewicht zunahm. Wir konnten das CeO_2 auch nicht bei 2600° schmelzen. Die Häkchen wurden durch langsame Verdampfung dünner und schwarz. Nach dem Pulvern und Glühen bei etwa 1000° wurde die Substanz wieder weiß. Die Dunkelfärbung, auch

¹⁾ Nach Dampfdruckmessungen von FREISER, Z. Metall u. Erz **26** (1929), S. 280, liegt der Sublimationspunkt bei 1800—1850°.

²⁾ O. RUFF, Z. anorg. Chem. **82** (1913), 397.

im Gemenge mit ZrO_2 , fing erst bei 2300° an. Sie beruht fraglos auf der von FRIEDRICH und SITTIG¹⁾ beobachteten Reduktion zu Ce_2O_3 . Offenbar löst sich das Ce_2O_3 in CeO_2 , so daß nur teilweise Abspaltung vom O_2 stattfindet bei $\frac{1}{5}$ Atm. O_2 -Druck. Der Grad der Reduktion läßt sich leicht durch Glühen des gepulverten Materials im Porzellantiegel über dem Teklubrenner und Wägen feststellen, indem nach vollständiger Reduktion 4,87% Gewichtszunahme erfolgen sollte. Wir erhielten so bei 500 mg Einwaage Gewichtszunahmen bis zu 8,7 mg, d. h. 35% Reduktion. In einer C_2H_2 - O_2 -Flamme konnte CeO_2 angeschmolzen werden, ebenso Mischungen mit 20% ZrO_2 . Die Schmelzstelle wurde schwarz. Zur Analyse der Mischungen wurde feinst gepulvert, geglüht und damit die Reduktion bestimmt, dann mit HCl und SnCl_2 gekocht, wobei das CeO_2 in Lösung ging²⁾, während das ZrO_2 rein pulvrig zurückblieb und gewogen wurde. CeO_2 ergab sich aus der Differenz. In der Figur sind die Beobachtungen eingetragen. Offenbar liegt ein Eutektikum bei 2400° vor, da aber schon von 2300° an Dunkelfärbung, d. h. Reduktion stattfindet, so läßt sich nicht sagen, aus welchen Komponenten. Die Analysen der Schmelzen (Mischungen mit 80% und 30% CeO_2 schmolzen noch nicht bei 2600°) zeigen deutlich eine verschiedene Reduktion. Bei dem konstanten O_2 -Druck müssen daher beide Komponenten: Ce_2O_3 und CeO_2 mit ZrO_2 Mischkristalle geben.

Ausgangsmischung	Schmelzpunkt	Analyse der Schmelze		
		ZrO_2	CeO_2	Ce_2O_3
70 % CeO_2 . .	2505	30,9	49,1	20
60 % CeO_2 . .	2400	40,2	30,0	30
40 % CeO_2 . .	2550	60,5	25,7	14

Diese Lösung des Ce_2O_3 verhindert auch leider die Benutzung des sehr schönen rissefreien schwarzen Schmelzflusses der eutektischen Mischung zum Glasieren von ZrO_2 . Sowohl dünne als dicke Engoben wurden beim Brennen bei 2500° glatt vom ZrO_2 aufgesogen und das Rohr wurde wieder weiß beim durch seine Masse bedingten natürlichen langsamen Abkühlen an der Luft.

§ 21. NiO bzw. CoO-ZrO_2 . Die Oxyde wurden durch Glühen der reinen Nitrats bei 1200° hergestellt. Die bisher unbestimmten Schmelzpunkte liegen für NiO bei 2090° , für CoO bei 1935° , ihre Ver-

¹⁾ E. FRIEDRICH u. L. SITTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 317.

²⁾ R. J. MEYER u. O. HAUSER, Analyse der seltenen Erden, 1912, 75.

dampfung war nur gering. Zur Analyse wurde bei Ni nach dem Aufschluß mit NaHSO_4 mit stark überschüssigem NH_3 das $\text{Zr}(\text{OH})_4$ gefällt, während das Metall in Lösung blieb. Das durch Adsorption von Ni verunreinigte $\text{Zr}(\text{OH})_4$ wurde zweimal in HCl gelöst und wieder mit NH_3 gefällt, bis es weiß fiel. Das Ni wurde aus den vereinigten Filtraten mit Dimethylglyoxim gefällt. Beim Co versagte diese Methode, da trotz dreimaligen Fällens des $\text{Zr}(\text{OH})_4$ einige Prozent Co

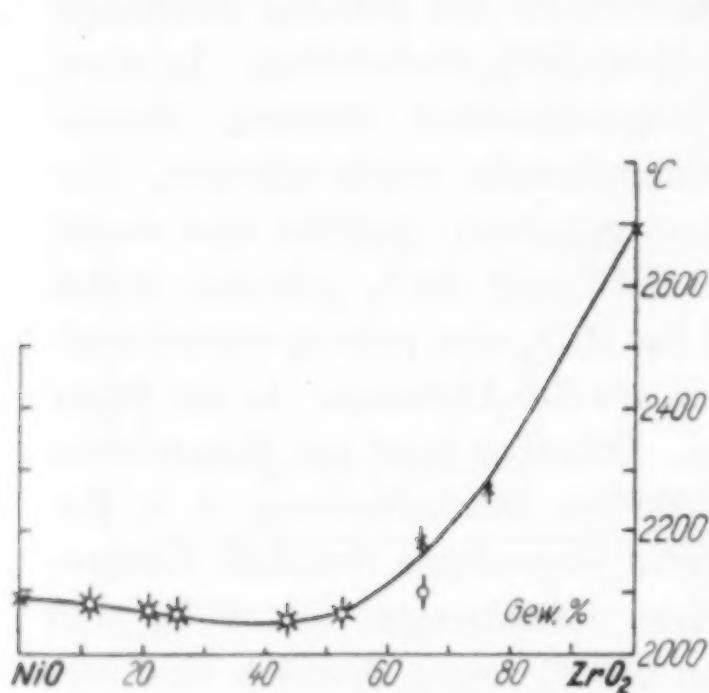


Fig. 5

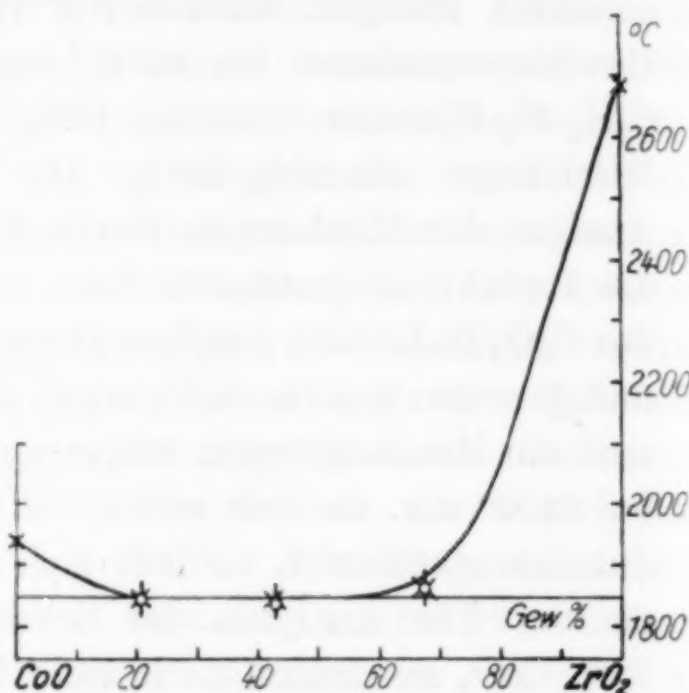


Fig. 6

adsorbiert blieben. Die Aufschlußlösung, mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt, wurde daher elektrolysiert und so das Co bestimmt, während im Rückstand das ZrO_2 gefällt wurde. Die Diagramme zeigen einfache bei 2050° (beim NiO) und 1850° (beim CoO) schmelzende Eutektika, was auch die metallographische Untersuchung der schwarzen Schliffe bestätigte.

§ 22. TiO_2 - ZrO_2 . TiO_2 erwies sich als unbeständig. Es wurde durch Umkristallisation von TiK_2F_6 , Fällen mit NH_3 und Auswaschen durch Dekantation erhalten. In dem TiK_2F_6 konnten mit H_2S keine Schwermetalle nachgewiesen werden. Bei stärkerem Erhitzen wurden die Häkchen blauschwarz. Bei 1500° änderte auch 15 Minuten langes Erhitzen nichts an der Farbe, dicht unter 1800° trat leicht Dunkelfärbung ein, die sich in 15 Minuten nicht verstärkte, dicht über 1800° trat sofort eine tiefblauschwarze Farbe auf und bei 1850° schmolz das Häkchen. Wurde es nur wenige Sekunden in den etwas heißeren Ofen gesteckt, so entstand anstatt der schönen Schmelzkugel eine blauschwarze schaumige Masse. Auch langes Glühen bei 1200° stellt aber im Gegensatz zu CeO_2 nicht die ursprüngliche weiße

Farbe wieder her. Offenbar tritt bei $p_{O_2} = \frac{1}{5}$ Atm. über 1800° Dissoziation zu einem niederen Oxyd ein, das sich in TiO_2 löst, weshalb keine definierten niederen Oxyde erhalten werden können.¹⁾ Die Mischungen mit ZrO_2 verhielten sich ebenso, so daß das Diagramm nicht einwandfrei ist, sondern an Stelle des TiO_2 eine unbekannte Mischung von TiO_2 und niederen Oxyd zu setzen ist. Die Verdampfung war bei den relativ niedrigen Temperaturen unbedeutend. Zur Analyse wurde der $NaHSO_4$ -Aufschluß der sehr harten Kugeln mit Na_2CO_3 neutralisiert und ein Überschuß an Ammoniumsalicylat hinzugegeben.²⁾ Nach längerem Kochen fällt das ZrO_2 quantitativ aus. Das Filtrat wurde mit etwas NH_3 längere Zeit gekocht und der Niederschlag als TiO_2 gewogen. Das Diagramm zeigt ein Eutektikum bei 1750° .

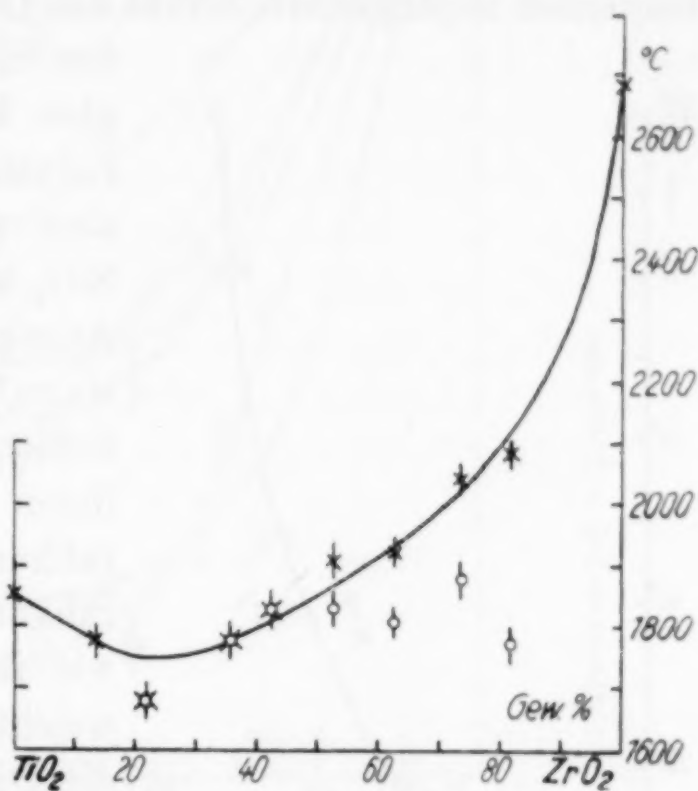


Fig. 7

§ 23. SnO_2 - ZrO_2 . Dieses System ließ sich nicht untersuchen, da das SnO_2 völlig verdampfte vor dem Schmelzen. Im Gegensatz zu den älteren Literaturangaben (1127° — 1625°) konnten wir auch 3 mm dicke Häkchen beim Eintauchen in den heißen Ofen niemals schmelzen. Bei 1700° traten weiße Dämpfe auf, bei 1800° wurden die Häkchen nadeldünn und in 5 Minuten waren 1—2 g völlig verschwunden. An den kälteren Ofenpartien sammelten sich in der Hitze gelbe, in der Kälte rötlich gefärbte Kristallnadeln. Aus Mischungen mit ZrO_2 dampfte das SnO_2 einfach heraus. Der Sublimationspunkt des SnO_2 liegt also etwa bei 1800 — 1900° , der Schmelzpunkt höher.

§ 24. SiO_2 - ZrO_2 . Ähnlich wie das SnO_2 verhält sich das SiO_2 . Wir hatten erst gehofft, mit dem Zirkonsilikat Glasuren erzeugen zu können und stellten daher Röhren aus solchen her, wie es von der Osramgesellschaft bezogen werden kann. Das Material war in mit Korundplatten gefütterten Mühlen gemahlen, enthielt nach der Ana-

¹⁾ Vgl. E. FRIEDRICH u. L. SITTING, Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 128.

²⁾ M. DITTRICH u. S. FREUND, Z. anorg. Chem. 56 (1908), 344.

lyse 66,8% ZrO_2 , 33,2% SiO_2 und Spuren von Fe, aber keine Al_2O_3 . Als Ofenmaterial war es für uns unbrauchbar, da es schon bei 2175° zu einer bräunlichen Masse zusammenschmolz. In Mischungen mit ZrO_2 verschwand allmählich das SiO_2 . Dies hat schon MATIGNON¹⁾ bemerkt, der allerdings in Kohleöfen arbeitete. Er schlug sogar vor, aus dem bequemer zugänglichen Silikat das Oxyd einfach durch Abdissoziation

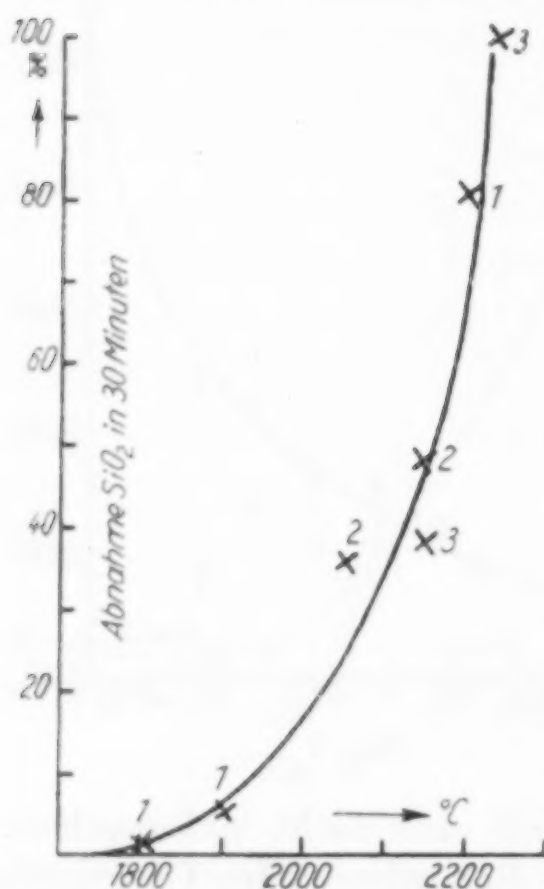


Fig. 8

wieder gewogen. Der Verlust war verdampftes SiO_2 . Die Mischungen wurden auf ihren SiO_2 -Gehalt analytisch kontrolliert. Dazu wurde das gewogene Pulver mit KHF_2 5 Minuten erhitzt, der Aufschluß mit H_2SO_4 abgeraucht, mit HCl aufgenommen und das ZrO_2 mit NH_3 gefällt und gewogen. Die Figur stellt die Abnahme des SiO_2 für je 30 Minuten Erhitzungsdauer bei verschiedenen Temperaturen dar. Die Zahlen bei den Punkten bedeuten: 1. Ausgangsmaterial enthielt 33,2% SiO_2 , 2. 16,6%, 3. 8,3%. Trotz des verschiedenen Gehaltes verdampfte also praktisch gleichviel SiO_2 pro Minute bei einer Temperatur, ebenso wie CO_2 aus Mischungen von CaCO_3 und CaO . Es findet also keine wesentliche Lösung des Silikates im ZrO_2 statt.

¹⁾ C. MATIGNON, Compt. rend. 177 II (1923), 1290.

²⁾ WASHBURN u. E. LITMANN, Journ. Am. Ceram. Soc. 3 (1920), 634.

des SiO_2 zu gewinnen. Natürlich lag aber hier der Verdacht vor, daß sich reduziertes Si verflüchtige. Dem ist aber nicht so, auch in Luft geht das SiO_2 weg. Infolgedessen sind auch die Angaben von WASHBURN und LITMANN²⁾ über den Schmelzpunkt des ZrSiO_4 mit 2550° bedenklich, da bei ihnen auch nur ein an SiO_2 verarmtes Silikat vorgelegen haben kann. Unser Silikat war vermutlich nicht so rein wie ihres. Es schmolz bei 2175° , erweichte aber schon von 2060° an. Um die Dissoziation nachzuweisen, wurden die gewogenen spatelförmig breitgedrückten Stäbchen aus ZrSiO_4 oder Mischungen mit ZrO_2 je 30 Minuten bei verschiedenen Temperaturen auf $\pm 50^\circ$ genau erhitzt und dann

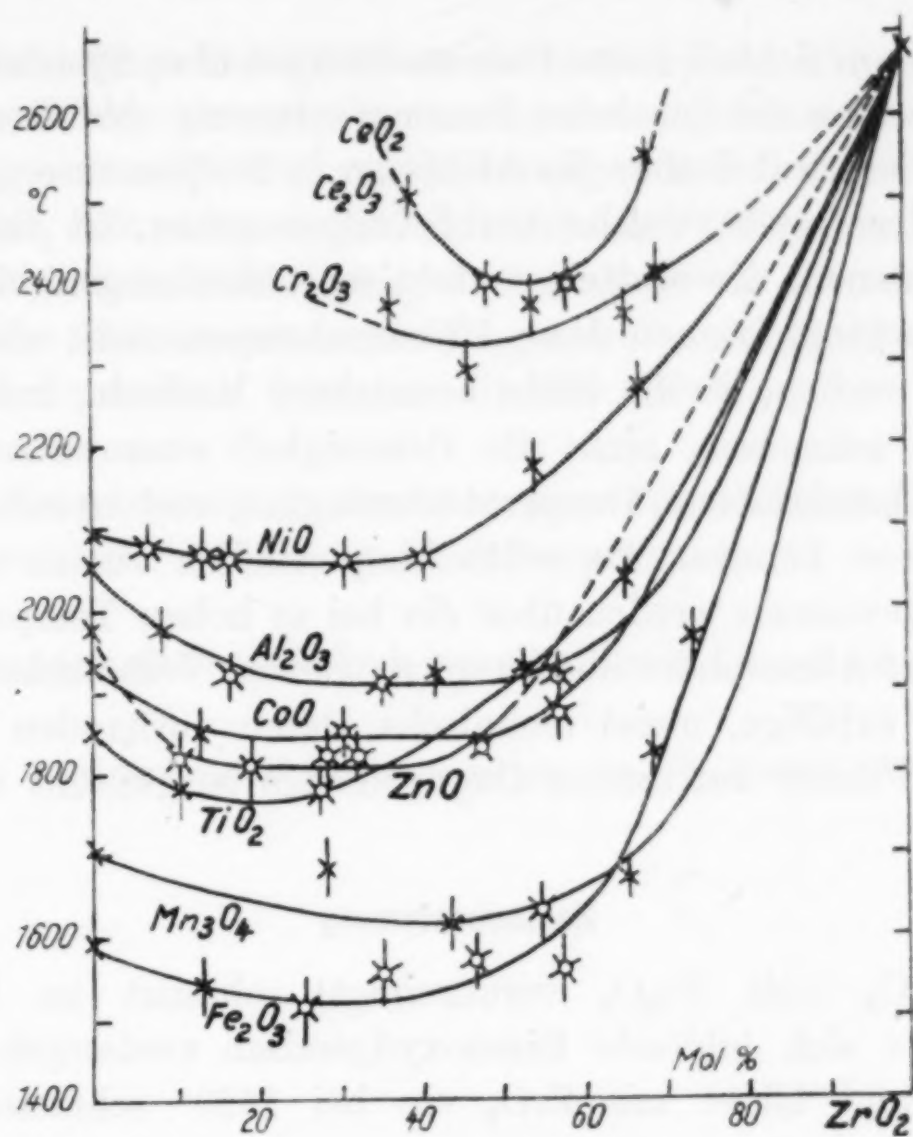


Fig. 9

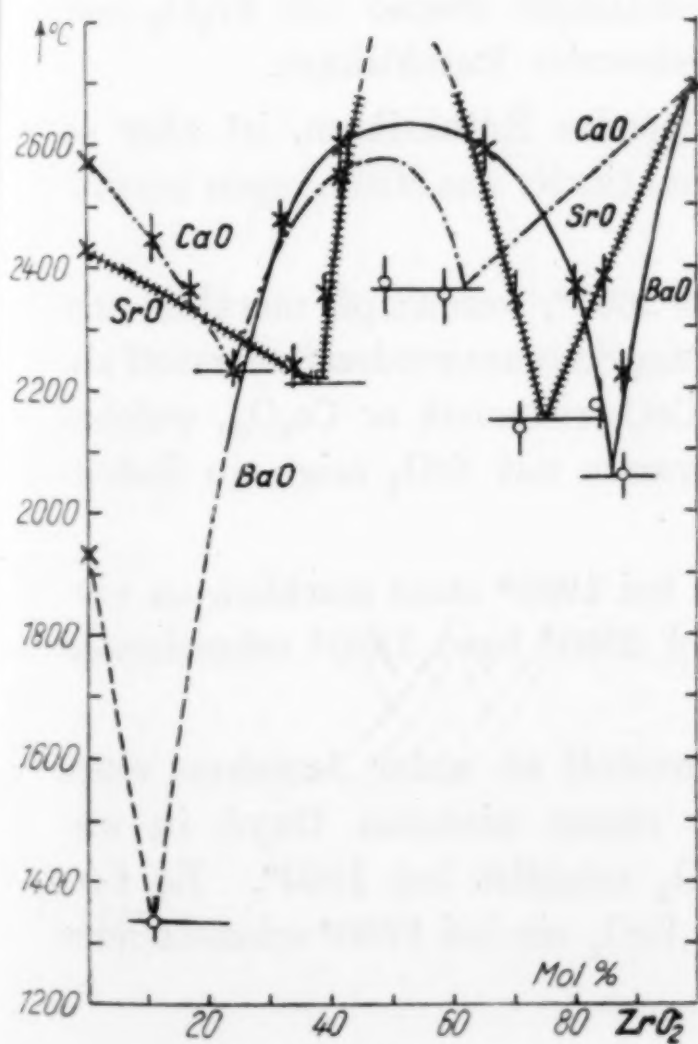


Fig. 10

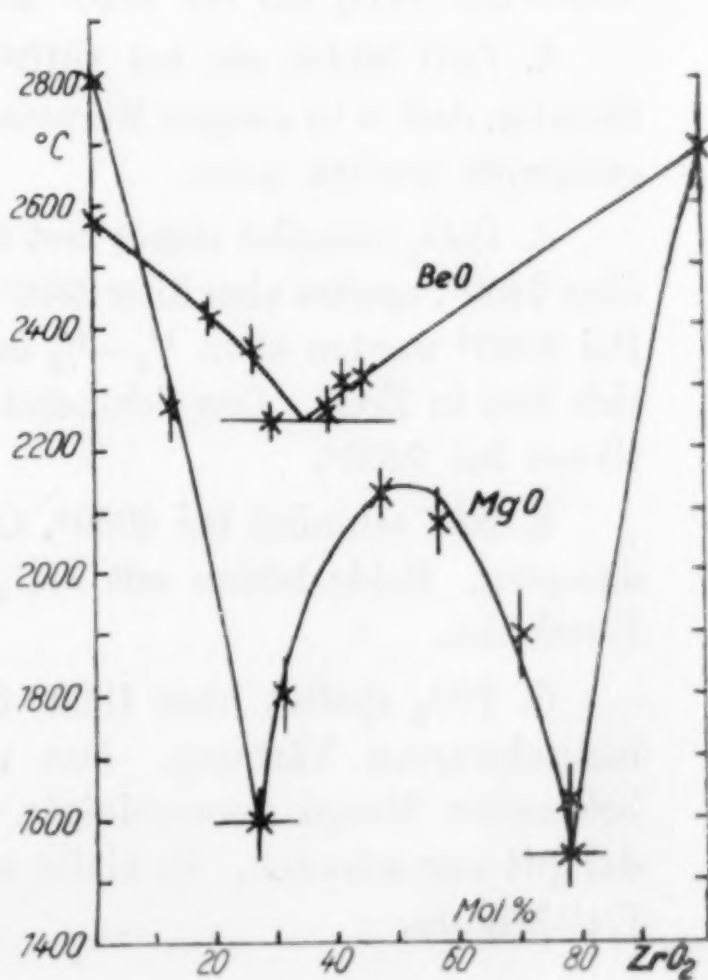


Fig. 11

§ 25. Zum Schluß dieser Untersuchungen über Systeme mit ZrO_2 möge noch eine zeichnerische Zusammenfassung der Resultate angefügt werden, wobei aber die Abszissen in Molprocente geteilt sind. Die Zahl der Oxyde, welche Verbindungen geben, ist danach klein gegenüber denen, die einfache eutektische Mischungen bilden. Wie mehrfach betont, können diese Untersuchungen nicht als endgültig betrachtet werden, da die allein benutzbare Methode, frei hängende Tropfen zu schmelzen, nicht die Genauigkeit auszunutzen vermag, welche die beschriebene Temperaturerzeugung und -messung eigentlich gewähren könnte. Es sollte hauptsächlich zuerst einmal ein Überblick gewonnen werden über die bei so hohen Temperaturen in oxydierender Atmosphäre überhaupt möglichen Verhältnisse, über die bisher nur zufällige, meist technische Daten vorhanden sind. Die Arbeit wird daher auf andere Oxydgemenge ausgedehnt werden.

Zusammenfassung

1. Fe_2O_3 (mit Fe_3O_4 verunreinigt) schmilzt im Mittel bei 1570° . Das sich bildende Eisenoxydgemisch verdampft stark von 1800° ab und bildet mit ZrO_2 ein bei 1520° schmelzendes Eutektikum.

2. Mn_3O_4 schmilzt bei 1705° , verdampft ebenso wie Fe_2O_3 und bildet mit ZrO_2 ein bei 1620° schmelzendes Eutektikum.

3. ZnO bildet ein bei 1810° liegendes Eutektikum, ist aber so flüchtig, daß es in einigen Minuten quantitativ aus Mischungen herausgedampft werden kann.

4. CeO_2 schmilzt sicher erst über 2600° , verdampft merklich erst über 2400° , spaltet aber über 2300° unter Schwarzwerden Sauerstoff ab. Bei 2500° werden etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ des CeO_2 reduziert zu Ce_2O_3 , welches sich löst in ZrO_2 . Das Schmelzdiagramm mit ZrO_2 zeigt ein Eutektikum bei 2400° .

5. NiO schmilzt bei 2090° , CoO bei 1935° ohne merklich zu verdampfen. Beide bilden mit ZrO_2 bei 2050° bzw. 1850° schmelzende Eutektika.

6. TiO_2 spaltet über 1800° Sauerstoff ab unter Annahme einer blauschwarzen Färbung. Das mit einem niederen Oxyd in unbekannter Menge verunreinigte TiO_2 schmilzt bei 1850° . Es verdampft nur schwach. Es bildet mit ZrO_2 ein bei 1750° schmelzendes Eutektikum.

7. SnO_2 fängt bei 1700° an zu verdampfen, sein Schmelzpunkt läßt sich infolge der rapide zunehmenden Verdampfung nicht bestimmen, auch nicht der von Mischungen mit ZrO_2 .

8. SiO_2 läßt sich aus ZrSiO_2 oberhalb 1800° , schnell über 2000° , herausdampfen in Bestätigung einer Arbeit von MATIGNON.

9. Eine zusammenfassende Diagrammsammlung aller im hiesigen Institut untersuchten Systeme mit ZrO_2 wird gegeben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sind wir für Beihilfe zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Danzig, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1931.

Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. IV. Vorgänge, bei welchen Chlorverbindungen des Bleis entstehen

VON Z. KARAOGLANOV

Die Versuche sind teilweise zusammen mit D. TSCHAWDAROV
ausgeführt

In der vorliegenden Arbeit habe ich mir die Aufgabe gestellt, die Reaktion zwischen verschiedenen Bleisalzen einerseits und Chlorionen andererseits näher zu untersuchen. Die diesbezüglichen Versuche und Bestimmungen wurden im großen ganzen auf dieselbe Weise ausgeführt wie diejenigen, bei welchen die Reaktion zwischen Bleisalzen und Bromionen untersucht wurde.¹⁾ Für diesen Zweck wurden chemisch reine Präparate von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, PbCl_2 usw. benutzt.

I. Das Bleihydratchlorid

Zur Darstellung von dieser Verbindung sind mehrere Verfahren vorgeschlagen worden.²⁾ Ich habe die folgenden untersucht:

1. Produkte, welche bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und Chlorionen entstehen

Tabelle 1

Nr.	Fällungslösung				Fällungsmittel			Aus- beute in g
	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $3\text{H}_2\text{O}$ in g	CH_3COOH in g	CH_3COOK in g	H_2O in cm^3	KCl in g	HCl in g	H_2O in cm^3	
1	19	—	—	200	3,7	—	100	4,7
2	19	—	—	200	10	—	100	6,8
3	19	1	—	200	10	—	100	4,5
4	19	5	—	200	10	—	100	2,8
5	19	—	—	500	10	—	200	6,2
6	19	—	—	1000	10	—	200	5,4
7	38	1	—	200	5	—	100	4,8
8	19	—	20	200	10	—	100	1,0
9	19	—	—	200	—	0,9	100	1,1
10	19	—	—	200	—	1,8	100	1,3
11	19	—	—	200	—	3,6	100	9,4
12	19	—	—	200	—	8,0	100	12,0
13	38	1	—	800	20	—	100	11,3
14	19	2	—	200	5	—	100	1,9

¹⁾ Z. KARAOGLANOV u. D. TSCHAWDAROV, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 273; vgl. auch Jahrb. der Univ. Sofia 25 (1929), 165 u. 221.

²⁾ GMELIN-KRAUT'S Handbuch der anorg. Chemie 4, Abt. 2 (1922), 345.

In dieser Tabelle sind die Bedingungen angegeben, bei welchen die Fällungsvorgänge ausgeführt worden sind. Man ersieht daraus, daß über den Verlauf des Vorganges die Einflüsse von CH_3COOH , CH_3COOK , die Verdünnung usw. untersucht worden sind. Es sei noch hinzugefügt, daß bei den Versuchen 1—12 die Fällungen bei gewöhnlicher Temperatur und bei den Versuchen 13 und 14 die Fällungen aus siedenden Lösungen ausgeführt worden sind. Die Niederschläge wurden mindestens 10 Stunden nach der Fällung filtriert, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und quantitativ untersucht. Die Erscheinungen, welche bei dem Verlauf des Fällungsvorganges beobachtet wurden, sind in großen Zügen dieselben, wie diejenigen, welche bei der Fällung von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mit Bromionen (l. c.) beobachtet wurden.

In der Tabelle 2 sind die Resultate der quantitativen Untersuchung der Präparate angegeben, welche bei den in der Tabelle 1 angegebenen Bedingungen dargestellt sind und dieselbe Reihenfolge haben.

Tabelle 2

Nr.	Cl in %	Pb in %	OH in %	Nr.	Cl in %	Pb in %	OH in %
1	13,89	79,89	6,39	8	13,75	79,73	6,40
2	13,96	79,79	6,49	9	13,78	79,46	6,44
3	17,59	78,58	4,03	10	25,47	74,38	—
4	25,55	74,66	—	11	25,52	74,46	—
5	13,90	79,30	6,35	12	25,59	74,25	—
6	13,87	79,27	6,49	13	13,83	79,38	6,35
7	13,83	79,22	6,50	14	13,72	79,74	6,35

Berücksichtigt man, daß die Zusammensetzung der Verbindungen

$\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ 79,79% Pb; 13,66% Cl; 6,55% OH

PbCl_2 74,50% Pb; 25,50% Cl;

ist, so folgt aus den Tabellen 1 und 2, daß je nach den Versuchsbedingungen die Präparate verschieden zusammengesetzt sind. Das erhaltene Produkt entspricht der Verbindung $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ bei den Bedingungen der Versuche 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 13 und 14 (vgl. Tabelle 1). Bei den Bedingungen der Versuche 4, 10, 11 und 12 entspricht das Produkt der Verbindung PbCl_2 . Und schließlich entspricht das Produkt, welches bei den Bedingungen des Versuchs 3 entstanden ist, einer Mischung von $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ und PbCl_2 . — Aus der Tabelle 2 geht noch hervor, daß die Zusammensetzung der Präparate von den Versuchen 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 13 und 14 mehr oder weniger von den theoretischen Werten des $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ abweichen. Zur Klärung dieser Tat-

sache wurde das Präparat 13 einige Stunden mit Wasser gekocht und wieder analysiert. Es ergab sich, daß sein Chlorgehalt nun 13,69% und sein Bleigehalt 79,44% war, d. h. daß nach dem Kochen mit Wasser die Zusammensetzung der Verbindung $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ näher steht.

2. Produkte, welche bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen Bleisalzen und Bromionen in Gegenwart von NO_3^- -Ionen entstehen

Die in dieser Versuchsreihe dargestellten Präparate wurden bei der Innehaltung der in Tabelle 3 angegebenen Bedingungen erhalten. Sämtliche Fällungen sind bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt.

Tabelle 3

Nr.	Fällungslösung					Fällungsmittel	
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in g	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in g	HNO_3 in g	CH_3COOK in g	H_2O in cm^3	KCl in g	H_2O in cm^3
1	16,6	—	—	—	—	8	100
2	16,6	—	5	—	—	8	100
3	16,6	—	—	10	—	8	100
4	—	19,0	5	—	—	8	100

Die Resultate der quantitativen Untersuchung dieser Präparate sind in der folgenden Tabelle angegeben.

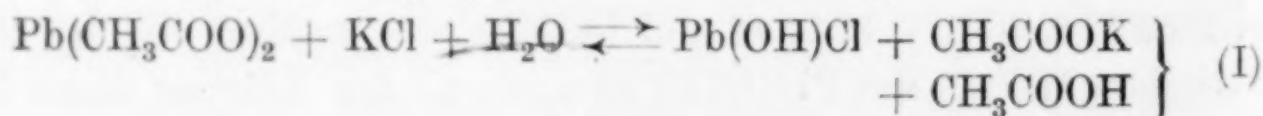
Tabelle 4

Nr.	Cl in %	Pb in %	OH in %	Nr.	Cl in %	Pb in %	OH in %
1	25,55	74,50	—	3	13,85	79,58	6,52
2	25,56	74,42	—	4	20,56	77,40	—

Es folgt aus den Tabellen 3 und 4, daß das Produkt, welches bei den Bedingungen der Versuche 1, 2 und 4 entsteht, reines PbCl_2 ist. Wird aber Bleinitrat in Gegenwart von einer beträchtlichen Kaliumacetatmenge mit KCl gefällt, so entspricht das Produkt der Verbindung $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ (vgl. Versuch 3).

3. Mechanismus des Fällungsvorganges

Zur Erklärung der Tatsache, daß aus Lösungen von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und KCl die Verbindung $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ niedergeschlagen wird, kann man annehmen, daß der Vorgang nach der Gleichung



verläuft. Folgende quantitative Versuche wurden zur Kontrolle dieser Annahme angestellt. Eine gewogene $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Menge wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit einer bestimmten Menge KCl-Lösung gefällt. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag filtriert und gewaschen und das Filtrat mit n-Natriumhydrat bei Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Es wurden dabei zwei Punkte bestimmt:

1. Punkt *a*, bei welchem die klare Lösung sich zu trüben anfängt und
2. Punkt *b*, bei welchem das Phenolphthalein alkalische Reaktion zeigt.

In Tabelle 5 sind die Resultate dieser Versuche angegeben.

Tabelle 5

Nr.	Fällungslösung		Fällungs- mittel		n-NaOH in cm^3		Gef. CH_3COOH in g		Ber. CH_3COOH in g
	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $3\text{H}_2\text{O}$	H_2O	KCl	H_2O					
	in g	in cm^3	in g	in cm^3	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	
1	5,0000	200	5	100	5,9	13,85	0,3542	0,8310	0,7919
2	10,0000	200	5	100	11,4	27,30	0,6843	1,6383	1,5839
3	5,0000	400	5	100	5,5	13,45	0,3303	0,8070	0,7919
4	10,0000	400	5	100	10,5	27,20	0,6300	1,6320	1,5839

Die Zahlen der letzten Spalte dieser Tabelle sind nach der obigen Gleichung berechnet. Wie man aus der Tabelle ersieht, ist die Übereinstimmung der Zahlen von den letzten zwei Spalten ziemlich gut. Daraus könnte man schon schließen, daß der Vorgang wirklich nach der Gleichung (I) verläuft. Eine Möglichkeit, tiefer in die Frage einzudringen, bieten die Zahlen der Spalten *a* und *b*. Punkt *a* entspricht unzweifelhaft der Neutralisation der im Filtrat befindlichen freien Säure. Was Punkt *b* anbetrifft, so entspricht er einer Reaktion zwischen dem NaOH und dem in demselben Filtrat enthaltenen Bleisalz. Die Versuche zeigen, daß bei dieser Reaktion schwer lösliche Stoffe entstehen und daß der Vorgang so verläuft, als wäre das gelöste Bleisalz einbasisch. Es war nun von Interesse, die Zusammensetzung der hierbei entstandenen schwer löslichen Produkte zu bestimmen. Für diesen Zweck wurden die Niederschläge von den einzelnen Versuchen der Tabelle 5 isoliert und analysiert. Die Resultate sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

Nr.	Cl in %	Pb in %	OH in %	Nr.	Cl in %	Pb in %	OH in %
1	11,61	80,76	7,54	3	13,01	79,80	6,88
2	12,36	80,08	7,12	4	12,62	80,00	7,30

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Zusammensetzung der Präparate ungefähr der Verbindung Pb(OH)Cl entspricht. Die nicht zu großen Abweichungen sind leicht durch den teilweisen Verlauf der Reaktion $\text{Pb(OH)Cl} + \text{NaOH} = \text{Pb(OH)}_2 + \text{NaCl}$ erklärlich.

Die obigen Tatsachen führen also zu dem Schluß, daß vor der Titration mit NaOH in dem Filtrat die Verbindung $\text{Pb(CH}_3\text{COO)Cl}$ besteht, welche bei der Neutralisation in folgender Reaktion eintritt:



Die bisher festgestellten Tatsachen stehen in gutem Einklang mit den Tatsachen, welche bei der Untersuchung von Fällungsvorgängen, bei welchen Bromverbindungen des Bleis entstehen (l. c.), gefunden wurden. Eine Abweichung davon stellt die folgende Tatsache dar. Die Angaben von Tabelle 5 der vorliegenden Arbeit, verglichen mit den entsprechenden Angaben bei der Untersuchung der Bromverbindungen des Bleis (l. c.), zeigen, daß in Gegenwart von Cl' -Ionen die Hydrolyse in geringerem Grade verläuft, als in Gegenwart von Br' -Ionen. Zu demselben Schluß führen auch die Angaben aus den Tabellen 1 und 2, welche zeigen, daß die Bedingungen zur Entstehung des Pb(OH)Cl nur dann günstig sind, wenn die Lösungen verhältnismäßig schwach sauer sind. Auch die Tatsache, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Ausbeute von Pb(OH)Cl geringer ist, als die Ausbeute von Pb(OH)Br , spricht in demselben Sinne.

4. Die Reaktion zwischen Bleichlorid und CH_3COOK

Wird zu einer Bleichloridlösung Kaliumacetat hinzugefügt, so entsteht ein Niederschlag. Es wurden auf diese Weise vier Präparate dargestellt, indem je 500 cm^3 von einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Bleichloridlösung, die auf $50\text{--}60^\circ$ erwärmt war, mit je 100 cm^3 Kaliumacetatlösung gefällt wurden, die 0,82, 1,65, 3,30 oder 6,60 g Kaliumacetat enthielt. Nach 24 Stunden wurden die Niederschläge filtriert, sorgfältig gewaschen, bei $50\text{--}60^\circ$ getrocknet und analysiert. Es ergab sich, daß alle vier Präparate gleich zusammengesetzt sind. Die Mittelwerte von ihren Analysen sind:

$\text{Cl } 13,74\%; \text{ Pb } 79,50\% \text{ und OH } 6,43\%.$

Es folgt daraus, daß bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen Bleichlorid und Kaliumacetat ebenfalls die Verbindung Pb(OH)Cl entsteht.

5. Die Reaktion zwischen Bleihydratchlorat und Kaliumchlorid

Nach R. WEINLAND und R. STROH¹⁾ entsteht, wenn Lösungen von $\text{Pb}(\text{OH})\text{ClO}_4$ und KCl zusammengemischt werden, die Verbindung $[\text{Pb}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$. Um festzustellen, ob diese Verbindung sich nach ihrer Zusammensetzung und nach ihren Eigenschaften von den Präparaten unterscheidet, welche bei den vorangehenden Verfahren entstehen, habe ich folgende Versuche gemacht.

0,6 Mol PbO wurden mit 0,6 Mol HClO_4 gemischt, bis 250 cm^3 mit Wasser verdünnt und filtriert. Vom Filtrat wurden 25 cm^3 abgemessen, bis zu 300 cm^3 mit Wasser verdünnt, abermals filtriert und mit einem geringen Überschuß von Kaliumchloridlösung gefällt. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag filtriert und wie oben weiter untersucht. Als Mittelwerte von einigen Analysen ergaben sich die Zahlen $\text{Cl} = 13,64\%$ und $\text{Pb} = 79,23\%$. Folglich entspricht nach seiner Zusammensetzung der unter den neuen Bedingungen entstandene Niederschlag der Verbindung $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$.

6. Einige Eigenschaften des Bleihydratchlorids

Für diese Versuche wurden folgende zwei reinen Präparate benutzt: Präparat I wurde aus $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - und KCl -Lösungen und Präparat II wurde aus $\text{Pb}(\text{OH})\text{ClO}_4$ - und KCl -Lösungen dargestellt. Zur Entscheidung der Frage, ob das $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ sich hydrolysiert, wurde ein Teil vom Präparat I einige Stunden mit Wasser gekocht und alsdann die feste und die flüssige Phase getrennt analysiert. Es hat sich gezeigt, daß das $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ sich sehr wenig hydrolysiert.

Die Löslichkeit von Bleihydratchlorid in Wasser wurde in einigen Versuchen bestimmt, indem die Sättigung entweder kalt oder heiß erreicht wurde. Es hat sich gezeigt, daß ebenso wie beim Bleihydratbromid die Angaben für die Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ sehr viel davon abhängen, ob man sie nach der Chlormenge oder nach der Bleimenge in der gesättigten Lösung bestimmt. Außerdem zeigten die Versuche noch, daß die Angaben auch davon abhängig sind, ob das Wasser CO_2 -haltig ist oder nicht. Es wurde gefunden, daß bei $17,4^\circ$ und für kohlensäurefreies Wasser, 1 Liter gesättigte Lösung vom Präparat I enthält: nach den Angaben für das Chlor:

0,2158 g oder 0,8313 Millimol $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$,

und nach den Angaben für das Blei:

0,1135 g oder 0,4373 Millimol $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$.

¹⁾ R. WEINLAND u. R. STROH, Ber. d. Chem. Ges. **55** (1922), 2706.

Ähnliche Versuche mit dem Präparat 2 zeigten, daß seine Menge in 1 Liter der gesättigten kohlensäurefreien Lösung bei 17,4° ist nach den Angaben für das Chlor:

0,2598 g oder 1,0004 Millimol Pb(OH)Cl ,

und nach den Angaben für das Blei:

0,1316 g oder 0,5068 Millimol Pb(OH)Cl .

Wie erwähnt, ist die Löslichkeit von Pb(OH)Cl in Gegenwart von CO_2 beträchtlich höher, und zwar ergab es sich, daß das Präparat II viel empfindlicher in dieser Beziehung ist als das Präparat I. Das ist wahrscheinlich auf folgende Tatsache zurückzuführen. Während bei der Darstellung des Präparats I dasselbe sich in schweren, weißen Kristallen ausscheidet, entsteht das Präparat II als ein feinkristallinisches, gelblich gefärbtes Pulver. — Abgesehen davon, auf welche Weise das Pb(OH)Cl dargestellt wird, verändert es sich nicht unter dem Einfluß von Licht und dadurch unterscheidet es sich von dem Pb(OH)Br , welches eine ziemlich große Lichtempfindlichkeit zeigt.

II. Das Bleiacetatchlorid

Nach L. CARIUS¹⁾ kann das $\text{Pb(CH}_3\text{COO)Cl}$ dargestellt werden: 1. aus wasserfreiem PbCl_2 , $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ und CH_3COOH und 2. aus wasserfreiem $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Da nach dem oben Gesagten der besondere Verlauf der Reaktion zwischen Bleiacetat und Chlorionen auf die Eigenschaften der Verbindung $\text{Pb(CH}_3\text{COO)Cl}$ zurückzuführen ist, so war es von Interesse, dieses Salz rein darzustellen. Für diesen Zweck habe ich folgende Versuche ausgeführt:

1. 2,78 g PbCl_2 wurden mit 4,85 g wasserfreiem $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$ innig gemischt und so viel Eisessig hinzugesetzt, bis ein Brei entstand. Nach 24 Stunden wurde das Gemisch ausgepreßt, mit Eisessig gewaschen, im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 einige Tage getrocknet und untersucht. Die Analyse hat ergeben: Cl 16,69% und Pb 70,89%, während die theoretische Zusammensetzung des Bleiacetatchlorids Cl 11,75% und Pb 68,68% ist. Das Produkt war also kein reines $\text{Pb(CH}_3\text{COO)Cl}$.

2. Es wurde wie oben verfahren und außerdem das Gemisch etwa 2 Stunden bei 140° im Bombenofen erhitzt. Das auf diese Weise dargestellte Präparat enthielt Cl 15,42% und Pb 70,58%.

3. Reines Pb(OH)Cl wurde mit Eisessig gemischt und im Vakuumexsikkator über Natronkalk stehengelassen. Nach Entfernung

¹⁾ L. CARIUS, Ann. d. Chem. 125 (1863), 87.

der überschüssigen Essigsäure wurde zum Rückstande wieder Eisessig zugesetzt, über Natronkalk evakuiert usw. Das nach viermaliger Verarbeitung mit Eisessig erhaltene Produkt wurde dann nach sorgfältigem Trocknen im Vakuumexsikkator analysiert. Zwei auf diese Weise erhaltene Präparate zeigten, daß ihr Chlorgehalt zwischen 10,20 bis 11,15% und ihr Bleigehalt zwischen 57,97 bis 63,65% variiert.

Die Tatsache, daß auch nach dem letzten Verfahren nicht reines $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}$ entsteht, war unerwartet, da nach demselben Verfahren aus $\text{Pb}(\text{OH})\text{Br}$ und CH_3COOH die Verbindung $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}$ erhalten wird (l. c.). Zur Erklärung dieser Tatsache kann man annehmen, daß aus $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ und CH_3COOH die Verbindung $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ entsteht¹⁾, deren Zusammensetzung $\text{Pb} = 57,32\%$ und $\text{Cl} = 9,81\%$ wäre. In diesem Sinne ist auch der Umstand zu deuten, daß auch nach sehr langem Aufbewahren im Exsikkator über Natronkalk das Präparat nach CH_3COOH riecht.

III. Gemischte Bleihalogenide

1. Aus Blei sind gemischte Halogenide bekannt.²⁾ Zur Feststellung der chemischen Natur der Produkte, welche bei der gegenseitigen Einwirkung zwischen Bleichlorid und Kaliumbromid entstehen, wurden drei Präparate bei folgenden Versuchsbedingungen dargestellt. Je 500 cm^3 von einer bei 18° gesättigten PbCl_2 -Lösung wurden bis 40° erwärmt und mit je 100 cm^3 Kaliumbromidlösung gefällt. Das Fällungsmittel enthielt 1 g, 2 g oder 6 g KBr in 100 cm^3 . Nach 24 Stunden wurden die Niederschläge gewaschen, bei 60° getrocknet und untersucht. Qualitative Versuche zeigten, daß die Präparate chlor- und bromhaltig sind. Ihr Bleigehalt wurde als PbSO_4 bestimmt. Das Chlor und das Brom wurden mit AgNO_3 gefällt und der Niederschlag gewichtsanalytisch verarbeitet. Aus diesen Angaben wurden das Chlor und das Brom folgendermaßen berechnet:

$$a = \text{AgCl}(x) + \text{AgBr}(y).$$

b ist die AgCl -Menge, welche dem Bleigehalt des entsprechenden Präparats entspricht, oder

$$b = \text{AgCl}(x) + \text{AgCl}(y') = x + m y,$$

wobei $m = \frac{\text{AgCl}}{\text{AgBr}} = 0,76331$, woraus folgt, daß $y = 4,2245(a-b)$ ist.

¹⁾ GMELIN-KRAUT's Handb. der anorgan. Chemie 4, Abt. 2 (1922).

²⁾ V. THOMAS, Compt. rend. 126 (1898), 1, 1349; 128 (1899), 1, 1234.

In Tabelle 7 sind die auf diese Weise erhaltenen Resultate zusammengestellt. Hierbei sind unter 1 die Ergebnisse der Analyse des Präparats, welches bei der Fällung mit 1 g KBr in 100 cm³ Lösung erhalten wird, angegeben, und unter 2 und 3 sind die Zusammensetzungen der Präparate angegeben, bei welchen die Fällungen mit 2 g und mit 6 g KBr in 100 cm³ Lösung ausgeführt worden sind.

Tabelle 7

Nr.	Cl in %	Br in %	Pb in %	Betrag
1	14,28	18,74	66,02	99,04
2	12,20	22,52	64,82	99,54
3	10,54	25,36	63,67	99,57

Man ersieht aus diesen Ergebnissen, daß die Zusammensetzung der Präparate von der Konzentration des Fällungsmittels abhängt, und zwar nimmt die Chlor- und die Bleimenge ab und die Brommenge nimmt zu mit der Zunahme der Konzentration des Fällungsmittels. Berücksichtigt man, daß die theoretischen Werte für PbClBr sind: Pb = 64,23%, Cl = 10,99% und Br = 24,78%, so folgt aus der Tabelle 7 noch, daß nur das Präparat 3 nach seiner Zusammensetzung ungefähr der Verbindung PbBrCl entspricht.

2. Produkte der gegenseitigen Einwirkung zwischen PbCl₂ und PbBr₂. Es ist bekannt¹⁾, daß aus einem Gemisch von PbCl₂ und PbBr₂-Lösungen Kristalle entstehen, welche gleichzeitig Brom und Chlor enthalten. Die Präparate, welche ich untersucht habe, sind folgendermaßen dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen von PbCl₂ und PbBr₂ wurden in folgenden Volumen zusammengemischt: 1. 450 cm³ PbCl₂ und 500 cm³ PbBr₂; 2. 400 cm³ PbCl₂ und 600 cm³ PbBr₂ und 3. 600 cm³ PbCl₂ und 400 cm³ PbBr₂. Nach 24 Stunden schieden sich aus sämtlichen Lösungen nur sehr wenig Kristalle aus. Um größere Ausbeuten zu erhalten, konzentrierte ich die Flüssigkeiten und ließ wieder langsam auskristallisieren. Es schieden sich große, nadelförmige Kristalle aus. Die einzelnen Filtrate wurden wieder eingengt und dann erkalten gelassen. Es schieden sich neue grobkristallinische Niederschläge aus, die wieder isoliert und mit 4, 5 und 6 bezeichnet wurden. Die neuen Filtrate wurden zusammengemischt und eingengt; die bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedenen Kristalle wurden isoliert und mit

¹⁾ V. THOMAS, l. c.

Nr. 7 bezeichnet. In Tabelle 8 sind die Resultate der Analyse von allen sieben Präparaten zusammengestellt.

Tabelle 8

Nr.	Cl in %	Br in %	Pb in %	Nr.	Cl in %	Br in %	Pb in %
1	10,85	24,70	64,50	5	11,55	23,81	64,61
2	11,14	24,43	64,21	6	17,49	13,66	68,79
3	13,54	20,37	65,96	7	17,61	13,48	68,91
4	13,11	21,15	65,61				

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Zusammensetzung der Präparate von den Versuchsbedingungen abhängt, bei welchen sie dargestellt worden sind, und daß nur die Präparate 1, 2 und 5 ungefähr der Verbindung PbBrCl entsprechen. Es ist noch zu beachten, daß die Brommenge am meisten variiert und niemals 24,78% (den Wert für PbBrCl) übertrifft, während die Chlormenge stets höher als 10,99% ist. Die Tatsache, daß die unter so verschiedenen Bedingungen auskristallisierten Produkte nach ihrer Zusammensetzung sich nicht zu sehr unterscheiden, spricht in dem Sinne, daß an ihrer Entstehung nicht nur physikalische, sondern auch chemische Vorgänge teilnehmen.

3. Produkte der Reaktion zwischen Bleichlorid und Kaliumjodid. Die Präparate dieser Versuchsreihe wurden folgendermaßen dargestellt: je 500 cm³ einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten PbCl_2 -Lösung wurden gefällt: 1. mit 1,40 g KJ in 100 cm³ Wasser gelöst; 2. mit 28 g KJ in 100 cm³ Wasser gelöst und 3. mit 5,6 g KJ in 100 cm³ Wasser gelöst. Nach 24 Stunden wurden die Niederschläge filtriert und gewaschen und nach dem Trocknen bei 60° analysiert. Die sämtlichen Präparate waren gelb gefärbt. Die Bleimenge bestimmte ich als PbSO_4 , und zur Bestimmung der Menge der Halogenen löste ich eine gewogene Menge in 600—700 cm³ kochendem Wasser, fällte mit AgNO_3 , setzte dann Salpetersäure hinzu und nach Einengung bis ungefähr 200 cm³ filtrierte ich durch einen Asbestfilter und wog. Aus diesen Angaben berechnete ich die Jod- und die Chlormenge, wie bei den vorangehenden Bestimmungen.

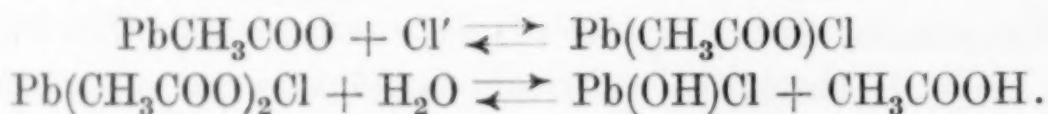
Tabelle 9

Nr.	Cl in %	J in %	Pb in %	Summe
1	5,10	43,95	50,79	99,84
2	1,24	52,33	46,39	99,96
3	0,00	54,83	45,06	99,89

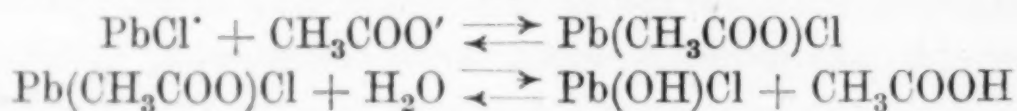
Es folgt aus dieser Tabelle, daß mit der Zunahme der Konzentration des Fällungsmittels die Jodmenge in den Präparaten zunimmt und die Menge des Chlors und des Bleis abnimmt. Berücksichtigt man, daß die theoretischen Werte für PbJCl sind: $\text{Pb} = 56,06\%$, $\text{J} = 34,34\%$ und $\text{Cl} = 9,60\%$, so folgt aus den Angaben der Tabelle 9, daß das bei dem Versuch 3 dargestellte Präparat reines PbJ_2 ist. Was nun die Präparate 1 und 2 betrifft, so streben sie nach ihrer Zusammensetzung zu der Verbindung PbJCl .

IV. Allgemeine Folgerungen

Der wahrscheinliche Verlauf der Vorgänge, bei welchen die Verbindung Pb(OH)Cl aus Bleiacetat und Kaliumchlorid oder Salzsäure entsteht, ist der folgende:



Die Entstehung der Verbindung Pb(OH)Cl aus Bleichlorid und Kaliumacetat kann durch die Gleichungen:



ausgedrückt werden.

Die Vorgänge, bei welchen gemischte Bleihalogenide entstehen, verlaufen bei Beteiligung von zusammengesetzten Bleihalogenidkationen (z. B. PbCl'). Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß diese Vorgänge noch von Mischkristallbildung begleitet sind.

Sofia (Bulgarien), Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1931.

Die Kristallstruktur einiger Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems

VON FRITZ EBERT

Mit 3 Figuren im Text

In der Arbeit von RUFF und ASCHER¹⁾, „Die Fluoride der VIII. Gruppe des periodischen Systems“, waren zur Vervollständigung der darin enthaltenen Tabellen bereits die Gitterkonstanten der in Betracht kommenden Fluoride FeF_3 , CoF_3 , RhF_3 , PdF_3 und PdF_2 mitgeteilt. Angaben über die Struktur mußten zunächst unterbleiben.

Bei der Erörterung der Strukturmöglichkeiten erwiesen sich die früher gewählten Koordinatensysteme als wenig geeignet, die Struktur dieser Kristalle auf die einfachste Weise zu beschreiben. Wie aus den nachfolgenden Tabellen 1—4 ersichtlich ist, lassen sich die Debye-Scherrerinterferenzen der Trifluoride einem einfach-primitiven rhomboedrischen Translationsgitter zuordnen, dessen Ecken durch die Metallionen besetzt sind. Für die Unterbringung der Fluorionen bleibt zunächst noch die Frage offen, ob sie sich senkrecht zur trigonalen Achse komplanar mit den Kationen in einer Ebene, oder in einer besonderen dazu parallelen Zwischenebene befinden. Die Beantwortung dieser Frage ermöglichen die Minimalbedingungen, die der bekannte Radius des Fluorions ($R = 1,33 \text{ \AA}$) hinsichtlich der sich daraus ergebenden Raumbeanspruchung unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse fordern. Von einer speziellen Diskussion des Strukturfaktors wurde Abstand genommen. Wie bereits mehrfach in der Literatur²⁾ bekannt, ist es bis jetzt noch nicht möglich, absolut sichere Ansätze zu machen über das Reflexionsvermögen der einzelnen Gitterbausteine, nicht nur hinsichtlich der Entscheidung, ob ein Ionen- oder Atomgitter vorliegt, sondern ebenso auch hinsichtlich der Einzel-

¹⁾ E. RUFF u. E. ASCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 193.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Vert. Ges. VII. u. VII., Oslo 1926, 1927.

wirkung der Bausteine in Abhängigkeit von einer Funktion der Ordnungszahl im periodischen System.

Die Elementarkörper der Trifluoride besitzen einen um wenige Grade vom rechten Winkel abweichenden Polkantenwinkel, der auf eine fast kubische Struktur schließen läßt. Es ist daher angebracht, die kubische Struktur als Grenzfall zu betrachten und daran die bereits angedeuteten Minimalbedingungen abzuleiten.

Im einfach-primitiven Rhomboeder sind, wie aus Dichtebestimmungen hervorgeht, nur 4 Bausteine, ein *A* und drei *B* unterzubringen. Daher können die drei Fluorionen ähnlich den Flächenzentrierungen beim Würfel symmetrisch zur dreizähligen Achse angeordnet werden und bilden im Falle des Würfels ein Oktaeder. Für die Einordnung des Kations bleiben dann zwei Möglichkeiten: Einerseits die Besetzung der Würfecken, andererseits die der Raummitte, so daß längs der dreizähligen Achse — unter analoger Übertragung auf die rhomboedrische Symmetrie —, die erste Möglichkeit einer Anordnung des Kations und der drei Anionen in einer Ebene, die zweite dagegen in getrennten Ebenen, also unter Einfügung einer Zwischenebene, entspricht.

Es erübrigt sich jedoch, die beiden Möglichkeiten getrennt zu behandeln, da, wie im folgenden gezeigt werden soll, aus Symmetriegründen die eine aus der anderen hervorgehen muß.

Entsprechend einer flächenzentrierten Anordnung der Fluorionen ergibt sich der Minimalabstand der Kationen (in der 111-Ebene, rhomboedrische Aufstellung) zu $4 \cdot 1,33 = 5,32 \text{ \AA}$, daher die Größe des Kations selbst zu minimal $1,33 \text{ \AA}$ und der Abstand der einzelnen Fluorebenen (111-Ebenen) zu minimal:

$$\frac{1}{3} \cdot \frac{4 \cdot 1,33}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{3} = 2,17 \text{ \AA}.$$

Bei sämtlichen vier Trifluoriden ist jedoch nur, wie aus den Tabellen 1—4 und besonders aus der Tabelle in der Zusammenfassung ersichtlich ist, die Minimalbedingung für den Abstand der 111-Ebenen erfüllt; für den Abstand der Kationen ergeben sich Werte, die unterhalb der errechneten Minimalwerte liegen, und außerdem ist zu erwarten, daß die Radien der Kationen beträchtlich unter $1,33 \text{ \AA}$ liegen müssen. Diese einfachste Anordnungsmöglichkeit der Anionen und Kationen in einer Ebene ist daher unmöglich.

Eine weitere einfache Möglichkeit, sämtliche Ionen unter Berücksichtigung rhomboedrischer Symmetrie einzuordnen, kann nun

dadurch erreicht werden, daß, entsprechend Fig. 1, die Fluorionen in der 111-Ebene um $+30^\circ$ oder -30° gedreht werden. Hierdurch

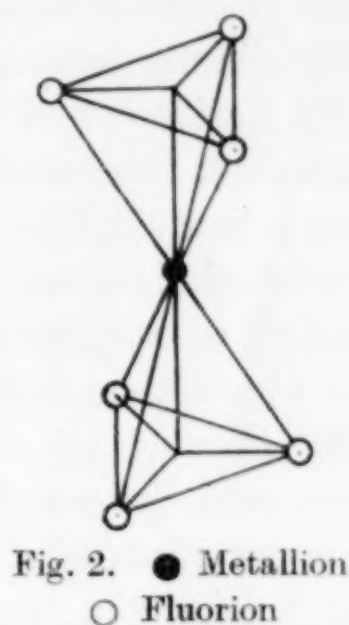
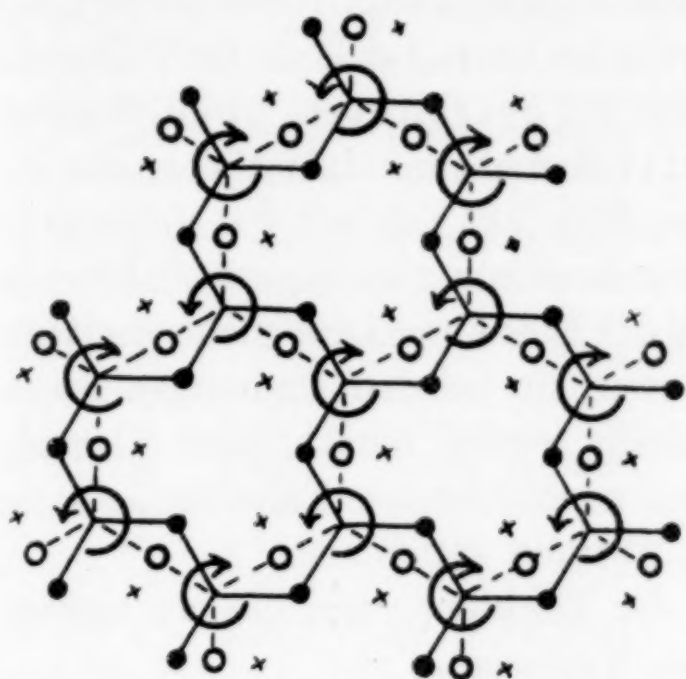


Fig. 1. ● Lage auf $\frac{1}{3}$ der Flächendiagonale
○ Lage auf Flächenmitte + Zwischenlage

sinkt nur der Minimalabstand der Kationen auf $\frac{3 \cdot 1,33 \cdot 2}{\sqrt{3}} = 4,61 \text{ \AA}$,

während der Minimalabstand der 111-Ebene mit $2,17 \text{ \AA}$ erhalten bleibt. Bei der Anordnung des Kations in der Ebene der Fluorionen bleibt für dieses nur ein erheblich kleinerer Wert: $\frac{4,61}{3}$

$- 1,33 = 0,0205 \text{ \AA}$ übrig, der äußerst unwahrscheinlich ist. Bedenkt man aber, daß in der nächsten 111-Ebene die Fluorionen genau senkrecht zu den Schwerpunkten der gleichseitigen Dreiecke, an denen mit + bezeichneten Stellen, angeordnet sind, so erhält das Kation eine bequemere Möglichkeit zwischen den 111-Ebenen der Fluorionen eine neue stabile Gleichgewichtslage entsprechend Fig. 2 einzunehmen.

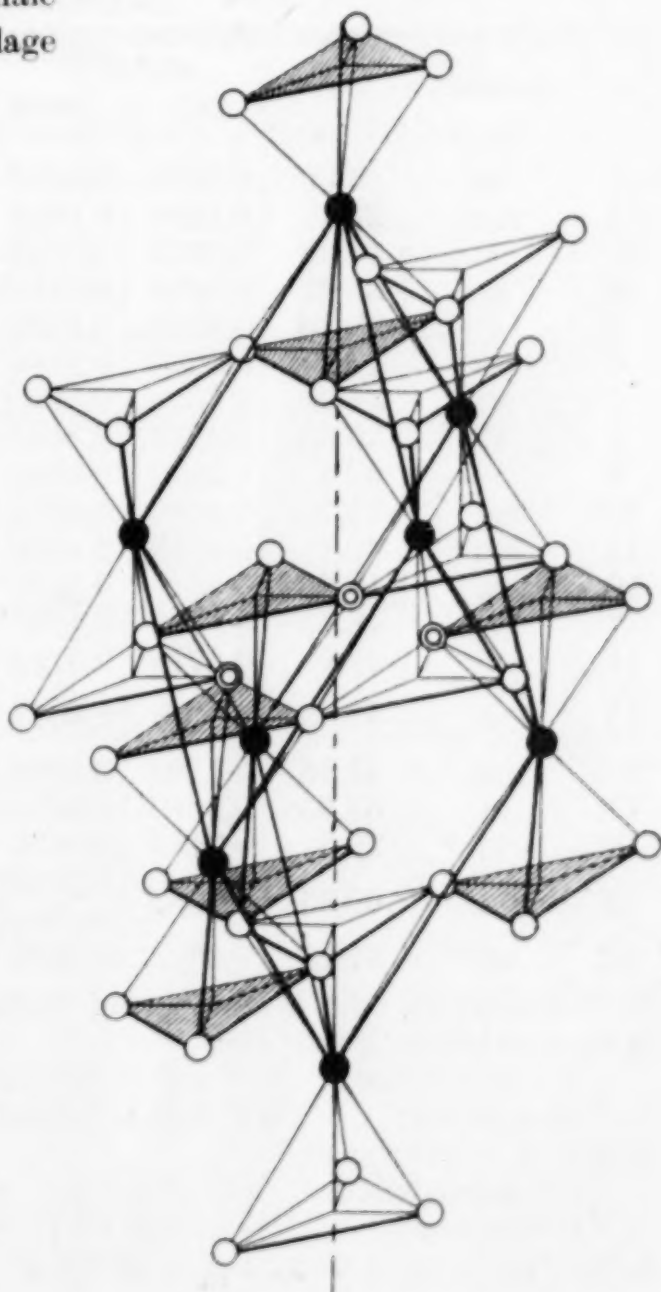


Fig. 3

Für diese errechnet sich der Minimalradius des Kations zu 0,55 Å, ein Wert, der tatsächlich in der erwarteten Größenordnung liegt.

Somit hat die Erörterung der Minimalbedingungen dazu geführt, daß eine Entscheidung dahin getroffen werden kann, daß längs der trigonalen Achse die Kationen und Fluorionen auf getrennten Ebenen unterzubringen sind. Das Verhalten der 111-Netzebene bei sämtlichen vier Trifluoriden entspricht dem durchaus, doch läßt sich aus den eingangs erwähnten Schwierigkeiten bei der Durchrechnung des Strukturfaktors ein zahlenmäßig feststellbarer Einfluß der Einzelbausteine nicht ermitteln.

Die Identitätsperioden sind zwar, da bei den Drehungen sowohl um $+30^\circ$ als auch um -30° gedreht werden mußte, ganz allgemein zu verdoppeln, jedoch ist in den nachfolgenden Tabellen 1—4 aus Gründen der Einfachheit davon Abstand genommen.

Fig. 3 zeigt die Anordnung der Fluorionen um die ein einfach-primitives Rhomboeder bildenden Kationen.

Tabelle 1. FeF_3

Nr.	Intens.	$\vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$		$h k l$		$x \cdot k_{11}$	$y \cdot 2k_{12}$
			gef.	ber.	trig.-rh.	hexag.		
1	sst	15,00	0,0670	0,0672	100	10 $\bar{1}$ 1	1	0
2	mst	21,15	0,1301	0,1304	110	10 $\bar{1}$ 2	2	— 1
3	s	22,35	0,1375	0,1384	1 $\bar{1}$ 0	11 $\bar{2}$ 0	2	+ 1
4	st	25,65	0,1874	0,1896	111	0003	3	— 3
5	s	26,85	0,2040	0,2056	1 $\bar{1}$ 1	20 $\bar{2}$ 1	3	+ 1
6	sst	26,85	0,2683	0,2688	200	20 $\bar{2}$ 2	4	0
7	sst	34,93	0,3279	0,3280	210	11 $\bar{2}$ 3	5	— 2
8	st	35,98	0,3439	0,3440	210	21 $\bar{3}$ 1	5	+ 2
9	s	38,3	0,3840	0,3832	211	10 $\bar{1}$ 4	6	— 5
10	sm	39,7	0,4080	0,4072	2 $\bar{1}$ 1	21 $\bar{3}$ 2	6	+ 1
11	sm	40,1	0,4148	0,4152	211	30 $\bar{3}$ 0	6	+ 3
12	m	46,25	0,5219	0,5216	220	20 $\bar{2}$ 4	8	— 4
13	s	48,15	0,5549	0,5536	220	22 $\bar{4}$ 0	8	+ 4
14	sm	49,1	0,5714	0,5728	221	10 $\bar{1}$ 5	9	— 8
15	m	51,05	0,6045	0,6048	22 $\bar{1}$ 1 300}	30 $\bar{3}$ 3	9	0
16	mst	51,95	0,6200	0,6208	221	31 $\bar{4}$ 1	9	+ 4
17	m	53,35	0,6583	0,6600	310	21 $\bar{3}$ 4	10	— 3
18	m	59,6	0,7439	0,7432	3 $\bar{1}$ 1	22 $\bar{4}$ 3	11	+ 12
19	m	60,55	0,7585	0,7592 0,7584}	222 311}	0006 40 $\bar{4}$ 1}	12 11}	— 1 + 5}
20	mst	67,25	0,8506	0,8496	320	21 $\bar{3}$ 5	13	— 6

Fe-Strahlung (die β -Linien sind fortgelassen).

Quadratische Formen:

Rhomboedrisch: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0672 (h^2 + k^2 + l^2) - 0,0040 (hk + kl + hl)$

Hexagonal: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0460 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0211 l^2$.

Gitterkonstanten:

Rhomboedrisch: $a = 3,756 \text{ Å}$; $\alpha = 88^\circ 14,5'$

Hexagonal: $a = 5,201 \text{ Å}$; $c = 6,660 \text{ Å}$.

Elementarvolumen: $V_{\text{rh}} = 52,06 \text{ Å}^3$ (1 Mol. im Elementarkörper).

Dichte: $d_R = \frac{1 \cdot 112,84}{52,06 \cdot 0,606} = 3,56$; pyknometrisch gefunden: $d_p = 3,52$.

Tabelle 2
CoF₃

Nr.	Intens.	$\vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$		$h k l$		$x \cdot k_{11}$	$y \cdot 2k_{12}$
			gef.	ber.	trig.-rh.	hexag.		
1	sst	15,30	0,0697	0,0700	100	10 $\bar{1}$ 1	1	0
2	mst	21,45	0,1338	0,1338	110	10 $\bar{1}$ 2	2	-1
3	sm	22,5	0,1465	0,1462	$\bar{1}$ 10	11 $\bar{2}$ 0	2	+1
4	mst	26,05	0,1929	0,1914	111	0003	3	-3
5	sm	27,7	0,2161	0,2162	$\bar{1}$ 11	20 $\bar{2}$ 1	3	+1
6	st	32,0	0,2800	0,2800	200	20 $\bar{2}$ 2	4	0
7	st	35,55	0,3380	0,3375	210	11 $\bar{2}$ 3	5	-2
8	mst	37,0	0,3622	0,3624	$\bar{2}$ 10	21 $\bar{3}$ 1	5	+2
9	s	38,55	0,3884	0,3884	211	10 $\bar{1}$ 4	6	-5
10	m	40,7	0,4261	0,4262	$\bar{2}$ 11	21 $\bar{3}$ 2	6	+1
11	m	41,5	0,4390	0,4387	$\bar{2}$ 11	30 $\bar{3}$ 0	6	+3
12	m	47,0	0,5349	0,5351	220	20 $\bar{2}$ 4	8	-4
13	m	49,6	0,5799	0,5801	220	22 $\bar{4}$ 0	8	+4
14	s	52,5	0,6311	0,6300	22 $\bar{1}$ 1 300}	30 $\bar{3}$ 3	9	0
15	sm	54,1	0,6561	0,6549	221	31 $\bar{4}$ 1	9	+4
16	sm	55,6	0,6807	0,6813	310	21 $\bar{3}$ 4	10	-3

Fe-Strahlung (die β -Linien sind fortgelassen).

Quadratische Formen:

Rhomboedrisch: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0700 (h^2 + k^2 + l^2) - 0,0062 (hk + kl + hl)$.Hexagonal: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0488 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0214 l^2$.

Gitterkonstanten:

Rhomboedrisch: $a = 3,664 \text{ \AA}$; $\alpha = 87^\circ 20'$ Hexagonal: $a = 5,061 \text{ \AA}$; $c = 6,63 \text{ \AA}$.Elementarvolumen: $V_{rh} = 49,05 \text{ \AA}^3$ (1 Mol. im Elementarkörper).Dichte: $d_R = \frac{1 \cdot 115,94}{49,05 \cdot 0,606} = 3,89$; pyknometrisch gefunden: $d_P = 3,88$.Tabelle 3
RhF₃

Nr.	Intens.	$\vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$		$h k l$		$x \cdot k_{11}$	$y \cdot 2k_{12}$
			gef.	ber.	trig.-rh.	hexag.		
1	st	12,4	0,0460	0,0460	100	10 $\bar{1}$ 1	1	0
2	mst	16,9	0,0845	0,0844	110	10 $\bar{1}$ 2	2	-1
3	m	18,43	0,1000	0,0997	$\bar{1}$ 10	11 $\bar{2}$ 0	2	+1
4	m	22,45	0,1458	0,1457	$\bar{1}$ 11	20 $\bar{2}$ 1	3	+1
5	mst	25,43	0,1843	0,1841	200	20 $\bar{2}$ 2	4	0
6	sst	27,65	0,2153	0,2149	210	11 $\bar{2}$ 3	5	-2
7	s	29,2	0,2380	0,2380	211	10 $\bar{1}$ 4	6	-5
8	m	29,7	0,2455	0,2454	$\bar{2}$ 10	21 $\bar{3}$ 1	5	+2
9	m	32,2	0,2840	0,2838	$\bar{2}$ 11	21 $\bar{3}$ 2	6	+1
10	m	33,25	0,3006	0,2991	$\bar{2}$ 11	30 $\bar{3}$ 0	6	+3
11	s	35,55	0,3380	0,3377	220	20 $\bar{2}$ 4	8	-4
12	s	36,45	0,3529	0,3531	221	10 $\bar{1}$ 5	9	-8
13	ss	39,2	0,3994	0,3988	220	22 $\bar{4}$ 0	8	+4
14	s	40,03	0,4137	0,4142	300} 22 $\bar{1}$ 1}	30 $\bar{3}$ 3	9	0
15	s diff.	41,45	0,4382	0,4374	310	21 $\bar{3}$ 4	10	-3

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Intens.	$\vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$		$h k l$		$x \cdot k_{12}$	$y \cdot k_{11}$
			gef.	ber.	trig.-rh.	hexag.		
16	s diff.	41,8	0,4443	0,4448	$\bar{2}21$	$31\bar{4}1$	9	+ 4
17	s diff.	42,6	0,4582	0,4529 0,4608	311 222	$20\bar{2}5$ 0006	11 12	- 7 - 12
18	m	44,1	0,4843	0,4832	310	$31\bar{4}2$	10	+ 3
19	mst	45,9	0,5156	0,5140	$\bar{3}11$	$22\bar{4}3$	11	+ 1
20	s diff.	48,2	0,5559	0,5538 0,5604	320 321	$21\bar{1}5$ $11\bar{2}6$	13 14	- 6 - 11
21	s	49,8	0,5834	0,5829	$\bar{2}22$	$40\bar{4}2$	12	+ 4

Cu-Strahlung mit Ni-Filter.

Quadratische Formen:

Rhomboedrisch: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,04603 (h^2 + k^2 + l^2) - 0,00764 (hk + kl + hl)$ Hexagonal: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0333 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0128 l^2$.

Gitterkonstanten:

Rhomboedrisch: $a = 3,617 \text{ \AA}$; $\alpha = 84^\circ 48'$ Hexagonal: $a = 4,878 \text{ \AA}$; $c = 6,81 \text{ \AA}$.Elementarvolumen: $V_{\text{rh}} = 46,76 \text{ \AA}^3$ (1 Mol. im Elementarkörper).Dichte: $d_R = \frac{1 \cdot 159,9}{46,76 \cdot 0,606} = 5,64$; pyknometrisch gefunden: $d_P = 5,38$.Tabelle 4. PdF_3

Nr.	Intens.	$\vartheta/2$	$\sin^2 \vartheta/2$		$h k l$		rhomboedrisch	
			gef.	ber.	rhomb.	hexag.	$x \cdot k_{11}$	$y \cdot k_{12}$
1	st	11,9	0,0425	0,0427	100	$10\bar{1}1$	1	0
2	mst	16,2	0,0778	0,0779	110	$10\bar{1}2$	2	- 1
3	m	17,75	0,0929	0,0929	$\bar{1}10$	$11\bar{2}0$	2	+ 1
4	m	21,55	0,1349	0,1356	$\bar{1}11$	$10\bar{2}1$	3	+ 1
5	mst	24,35	0,1700	0,1708	200	$20\bar{2}2$	4	0
6	sst	26,45	0,1984	0,1985	210	$11\bar{2}3$	5	- 2
7	s	27,85	0,2183	0,2187	211	$10\bar{1}4$	6	- 5
8	m	28,55	0,2285	0,2285	$\bar{2}10$	$21\bar{3}1$	5	+ 2
9	m	30,9	0,2637	0,2637	$\bar{2}11$	$21\bar{3}2$	6	+ 1
10	m	31,85	0,2784	0,2787	$\bar{2}11$	$30\bar{3}0$	6	+ 3
11	s	33,9	0,3110	0,3116	220	$20\bar{2}4$	8	- 4
12	s	34,8	0,3257	0,3243	221	$10\bar{1}5$	9	- 8
13	s	39,5	0,4046	0,4045	310	$21\bar{3}4$	10	- 3
14	s	40,25	0,4176	0,4172	311	$20\bar{2}5$	11	- 7
15	s	40,6	0,4235	0,4242	222	0006	12	- 12
16	m	42,2	0,4510	0,4495	$\bar{3}10$	$31\bar{4}2$	10	+ 3
17	mst	43,9	0,4807	0,4773	$\bar{3}11$	$32\bar{4}3$	11	+ 1
18	s	45,85	0,5148	0,5153	321	$11\bar{2}6$	14	- 11

Cu-Strahlung mit Ni-Filter.

Quadratische Formen:

Rhomboedrisch: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0427 (h^2 + k^2 + l^2) - 0,0075 (hk + kl + hl)$ Hexagonal: $\sin^2 \vartheta/2 = 0,0310 (h^2 + k^2 + hk) + 0,0118 l^2$.

Gitterkonstanten:

Rhomboedrisch: $a = 3,758 \text{ \AA}$; $\alpha = 84^\circ 29'$ Hexagonal: $a = 5,053 \text{ \AA}$; $c = 7,08 \text{ \AA}$.Elementarvolumen: $V_{\text{rh}} = 52,39 \text{ \AA}^3$ (1 Mol. im Elementarkörper).Dichte: $d_R = \frac{1 \cdot 163,7}{52,39 \cdot 0,606} = 5,15$; pyknometrisch gefunden: $d_P = 5,06$.

Da es RUFF und ASCHER (l. c.) gelungen war, PdF_2 durch Erhitzen von PdF_3 und Pd zu erhalten, so konnte dieses röntgenographisch als solches identifiziert werden. Da PdF_2 , analog den Difluoriden von Fe, Co, Ni usw. tetragonal kristallisiert, und zwar in den gleichen Größenordnungen der Gitterkonstanten und mit dem gleichen Achsenverhältnis, so erübrigt es sich, die Struktur näher zu erläutern. Durch Analogieschluß ergibt es sich, daß PdF_2 im Typus „Rutil“ aufgebaut ist. Tab. 5 bringt die Vermessung des Debye-Scherrerdiagramms.

Tabelle 5
 PdF_2

Nr.	Intens.	$\theta/2$	$\sin^2 \theta/2$		$h\ k\ l$
			gefunden	berechnet	
1	st	12,83	0,0493	0,0487	110
2	st	16,15	0,0775	0,0762	101
3	sm	18,25	0,0980	0,0974	200
4	sst	24,7	0,1746	0,1736	211
5	m	26,2	0,1949	0,1948	220
6	sm	27,15	0,2083	0,2068	002
7	m	29,6	0,2440	0,2435	310
8	m	30,45	0,2569	0,2555	112
9	mst	31,4	0,2714	0,2710	301
10	s	33,55	0,3054	0,3042	202
11	mst	37,45	0,3681	0,3684	321
12	s	38,65	0,3901	0,3896	400
13	sm	39,3	0,4010	0,4016	222
14	s	41,45	0,4382	0,4383	330
15	m	42,2	0,4511	0,4503	312
16	m	42,95	0,4642	0,4658	411
17	s	44,25	0,4868	0,4870	420
18	s	44,5	0,4915	0,4906	103
19	mst	50,0	0,5868	0,5880	213
20	s	50,5	0,5953	0,5964	402
21	sm	52,7	0,6328	0,6331	510
22	sm	53,45	0,6454	0,6451	332
23	mst	54,25	0,6586	0,6606	501
24	m	55,9	0,6857	0,6854	303
25	m	56,35	0,6930	0,6938	422

Cu-Strahlung mit Ni-Filter

Quadratische Form: $\sin^2 \theta/2 = 0,02435 (h^2 + k^2) + 0,0518 l^2$.

Gitterkonstanten: $a = 4,93 \text{ \AA}$; $c = 3,38 \text{ \AA}$; $c:a = 0,687$.

Elementarvolumen: $V = 82,3 \text{ \AA}^3$ (2 Mol. im Elementarkörper).

Dichte: $d_R = \frac{2 \cdot 144,7}{82,3 \cdot 0,606} = 5,8$.

Typus: Rutil: Abstand: Anion-Kation: $2,15 \text{ \AA}$.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur der Fluoride FeF_3 , CoF_3 , RhF_3 und PdF_3 besitzt trigonal-rhomboedrische Symmetrie. Die einzelnen Abstände

der Anionen und Kationen untereinander sind in der Tabelle zusammengefaßt.

	Kation-Kation längs Rhomboederkante	Polkantenwinkel	Kation-Kation in 111-Ebene	Abstand der 111-Ebenen d. Anionen	Anion-Kation	Anion-Anion in 111-Ebene	Dichte röntg.	Dichte pykn.
FeF ₃	3,76 Å	88° 14'	5,20 Å	2 22 Å	2,05 Å	3,00 Å	3,56	3,52
CoF ₃	3,66	87° 20'	5,06	2 21	2,02	2,92	3,89	3,88
RhF ₃	3,62	84° 48'	4,88	2 27	1,98	2,82	5,64	5,38
PdF ₃	3,76	84° 29'	5,05	2,36	2,06	2,92	5,15	5,06

PdF₃ kristallisiert tetragonal: $a = 4,93$ Å; $c = 3,38$ Å; $n = 2$; Dichte: $d_R = 5,8$; Typus: Rutil; Abstand: Anion-Kation: 2,15 Å.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Januar 1931.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXXVII¹⁾

Das System Bariumoxyd/Wasser

Von GUSTAV F. HÜTTIG und ANTON ARBES

Mit 2 Figuren im Text

I. Darstellung der untersuchten Präparate

Präparat A_1 [XXXVII]²⁾: 250 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (puriss. pro analysi, MERCK) wurden ganz fein zerrieben und in kleinen Anteilen in 2½ Litern einer siedenden Natronlauge (NaOH puriss. pro analysi, MERCK + ausgekochtes Wasser in einem Jenaer Glaskolben) von der Dichte 1,13 eingetragen. Hierauf wurde etwa 8 Stunden gekocht (Rückflußkühler, Verschluß mit Natronkalkrohr) und die noch siedend heiße Lösung durch ein Faltenfilter rasch hindurchgeschüttet (Dauer etwa 5 Min.). Nachdem die Lösung etwa 12 Stunden bei Zimmertemperatur stand, hatten sich schöne blättrige Kristalle ausgeschieden. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser dekantiert, dann auf ein schmales Glasfilter gebracht und dort mit etwa 4–5 Liter kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute ist mit Rücksicht auf die große Löslichkeit des Präparates gering (2–3 g), das Präparat enthält jedoch in analytisch nachweisbarer Menge kein NO_3' und CO_2 . Nach beendigter Waschung lagerte das Präparat 36 Stunden im Vakuumexsikkator über 30%iger Natronlauge. Hierauf wurde es zerkleinert und in kleinen Anteilen in Glasröhren eingeschmolzen. Die isobare Entwässerung begann am 12. Tage nach der Fällung. Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 8,73\text{H}_2\text{O}$.

Präparat A_2 [XXXVII] ist ein 50 Tage altes Präparat A_1 [XXXVII].

Präparat A_3 [XXXVII]: Etwa 5 g des Präparates A_1 [XXXVII] wurden in einem Jenaer Glaskölbchen mit 100 cm³ H_2O versetzt und in diesem Zustande während 41 Tagen sich selbst überlassen. Dann wurde abfiltriert, während 4 Tagen über 30%iger Kalilauge im Vakuumexsikkator getrocknet und in Glasröhren eingeschmolzen. Die isobare Entwässerung begann am 50. Tage nach der Fällung. Zusammensetzung: $\text{BaO} \cdot 8,80\text{H}_2\text{O}$.

Präparat A_4 [XXXVII] ist ein 287 Tage altes Präparat A_3 [XXXVII].

Präparat A_5 [XXXVII] ist in der gleichen Weise wie das Präparat A_1 [XXXVII] entstanden, nur daß die Trocknung im Vakuumexsikkator unterblieb

¹⁾ XXXVI: G. F. HÜTTIG u. H. MÖLDNER, Z. anorg. u. allg. Chem., derzeit im Druck befindlich. — XXXIV: G. F. HÜTTIG u. A. KÖNIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 100. Vgl. insbesondere: XXXI: G. F. HÜTTIG u. A. ARBES, Das System $\text{SrO}/\text{H}_2\text{O}$. Z. anorg. u. allg. Chem. 192 (1930), 225 und die dort zitierten Mitteilungen über die Systeme $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeO}/\text{H}_2\text{O}$.

²⁾ Vgl. MOHR, Ann. 100, 294; J. B. 1856, 333.

und das Präparat noch in feuchtem Zustande (24 Stunden nach der Fällung) untersucht wurde. Zusammensetzung: $\text{BaO} \cdot 13,54 \text{H}_2\text{O}$.

Präparat B [XXXVII]: 130 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wurden in etwa 4 Litern ausgekochten Wassers gelöst und bei 0° mit der äquivalenten Menge einer 1,5 n-KOH gefällt. Dann wurde mit 20 Litern Wasser dekantiert, filtriert, während 9 Stunden im CO_2 -freien Luftstrom getrocknet und in Glasröhren eingeschmolzen. Ausbeute 2 g. Beginn der Untersuchungen 10 Tage nach der Fällung. Zusammensetzung: $\text{BaO} \cdot 1,294 \text{H}_2\text{O}$.

Präparat C_1 [XXXVII] ist entstanden, indem ein Teil des Präparates A_1 [XXXVII] in einem Bombenrohr aus schwer schmelzbarem Glas mit einem so großen Wasserüberschuß versetzt wurde, daß bei der nachfolgenden Operation stets eine flüssige und feste Phase vorhanden war. Nachdem das Bombenrohr zugeschmolzen war, wurde es während 2 Stunden allmählich auf 195°C erhitzt, dann bei dieser Temperatur 6 Stunden belassen, worauf die Abkühlung auf Zimmertemperatur während weiterer 6 Stunden erfolgte. Das Präparat wurde während 4 Tagen über 60%iger H_2SO_4 im Vakuumexsikkator getrocknet und dann in Glasröhren eingeschmolzen. Die Untersuchung begann am 38. Tage nach der Fällung. Zusammensetzung: $\text{BaO} \cdot 2,723 \text{H}_2\text{O}$.

Präparat C_2 [XXXVII] ist das Präparat C_1 [XXXVII] 153 Tage nach der Fällung. Zusammensetzung: $\text{BaO} \cdot 2,73 \text{H}_2\text{O}$.

Präparat D [XXXVII]: Das Präparat A_1 [XXXVII] wurde in der üblichen Weise im Tensieudiometer isobar ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$) bis zu der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 0,01 \text{H}_2\text{O}$ (maximale Temperatur 991°) entwässert; dann wurde über dieses Bariumoxyd während 8 Tagen bei Zimmertemperatur ein konstanter Wasserdampfdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$ gelagert. Hierauf zeigte das Präparat eine Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 2,086 \text{H}_2\text{O}$. Dieses Präparat wurde sofort untersucht.

Präparat E [XXXVII]: BaO_2 (puriss. MERCK) wurde zuerst über dem Bunsen- und dann über dem Teclubrenner und zum Schluß in einem elektrischen Ofen bei 1150° während insgesamt 1 Stunde in kleinen Anteilen erhitzt. Etwa 5 g des so entstandenen BaO wurden mit 15 cm^3 destillierten Wassers versetzt und so während 9 Tagen unter Luftabschluß aufbewahrt. Die graue Farbe des Oxydes änderte sich hierbei nicht. Hierauf wurde abfiltriert und über H_2SO_4 ($D = 1,240$) während 48 Stunden getrocknet und in Glasröhren eingeschmolzen. Die Untersuchung erfolgte am 22. Tage nach der Vereinigung des BaO mit H_2O . Zusammensetzung: $\text{BaO} \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$.

2. Das Verhalten von Bariumhydroxyd und seinen Entwässerungsprodukten gegenüber verschiedenen Gefäßmaterialien bei höherer Temperatur

Wenn die isobare Entwässerung (vgl. Abschnitt 3) so weit fortgeschritten ist, daß Präparate mit einem Wassergehalt vorliegen, der geringer ist als der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, so muß bei der weiteren Entwässerung die Temperatur über 700° gesteigert werden. Hierbei tritt ein Schmelzen des Bodenkörpers ein und die Wandungen der Gefäße werden von der Schmelze meist erheblich angegriffen. Es bestand demnach die Notwendigkeit für die Versuche

zwecks Feststellung der isobaren Entwässerungskurven ein ausreichend resistentes Gefäßmaterial ausfindig zu machen.

Wir konnten bei dieser Gelegenheit die folgenden Erfahrungen sammeln¹⁾: Ein „schwer schmelzbares Glas“, wie es für die Versuche im Bombenrohr verwendet wird, wurde unter dem Einfluß der Schmelze grün und rissig. Ebenso wenig widerstandsfähig zeigte sich Porzellan. Während beispielsweise bei einer Zusammensetzung der Schmelze $\text{BaO} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$, die Zersetzungstemperatur des Präparates A_4 bei Anwendung von resistenten Gefäßmaterialien mit etwa 710° gemessen wurde, zeigte das Präparat A_2 , das sich von dem Präparat A_4 kaum wesentlich unterscheidet, unter den gleichen Verhältnissen, jedoch unter Anwendung eines Gefäßmaterials aus schwer schmelzbarem Glas, die tiefere Zersetzungstemperatur von etwa 380° . Demnach nimmt die Gefäßwandung an der Reaktion — wohl unter Bildung eines Bariumsilikats — teil. In Quarzglas frißt die Schmelze Löcher. Durch dünnwandige Goldgefäße diffundiert die Schmelze hindurch. Plattingefäße werden schwarz und zeigen nach dem Auslaugen einen erheblichen Gewichtsverlust. Silbergefäße werden so porös, daß sich an der Außenwandung Tröpfchen der Schmelze ausscheiden. Durch V2A-Stahl (Wandstärke 1,2 bis 1,3 mm) tritt die Schmelze nicht hindurch, es wird jedoch nach dem Auskühlen und dem Auslaugen der Schmelze mit verdünnter Salzsäure ein deutlicher Gewichtsverlust des Stahlgefäßes beobachtet. Die gleichartigen Beobachtungen jedoch in größerer Intensität wurden an Gefäßen aus AKV-Stahl und aus amerikanischen Vanadinstahl gemacht. Die Erfahrungen mit Gefäßen aus Reinnickel sind je nach der Herkunft des Nickels verschieden. Als vollkommen resistent erwiesen sich Reinnickelgefäße, welche uns der Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte. Mit diesem Material sind sämtliche, in Abschnitt 3 angegebenen Versuche durchgeführt worden. Als resistentes Material käme noch das Siliciumcarbid, das Aluminiumoxyd und das Magnesiumoxyd in Betracht. Die aus diesen Materialien von der „Frankfurter Gold- und Silberscheidenanstalt“ angefertigten Gefäße haben wir mit Rücksicht auf deren Porosität nicht weiter geprüft.

¹⁾ Wir sind Herrn Priv.-Doz. Dr. E. BIRK, Leiter des Hochdrucklaboratoriums des Vereines für chemische und metallurgische Produktion in Aussig für die Bereitstellung der Mehrzahl der metallischen Gefäße und ihre Formung (gedreht aus ganzen Blöcken) zu großem Danke verpflichtet.

3. Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen

(p_{H₂O} = konstant = 10 mm)

waren die folgenden:

A_1 : $\begin{cases} n = 8,35 & 7,97 & 7,58 & 7,20 & 6,78 & 6,40 & 6,02 & 5,61 & 5,21 & 4,82 \\ t = 30 & 30 & 30 & 30 & 30 & 30 & 30,5 & 29 & 30 & 30,5 \end{cases}$

4,41 3,91 3,41 2,93 2,54 2,17 1,85 1,48 0,97 —
30 30 29,5 30 33 34 36 82 81

neue Einwaage: $\begin{cases} 0,95 & 0,77 & 0,59 & 0,41 & 0,22 & 0,01 \\ 151 & 658 & 729 & 734 & 753 & 991 \end{cases}$

dieses Abbauprodukt wurde zur Darstellung des Präparates D (vgl. Abschn. 1) verwendet. — A_3 : $\begin{cases} 8,31 \\ 30 \end{cases}$

7,84 7,39 6,90 6,42 5,95 5,47 4,96 4,49 3,99
30 31 30 30 30 30 30 30 30

3,54 3,12 2,63 2,03 1,42 0,85 — A_4 : $\begin{cases} 0,91 \\ 635 \end{cases}$

0,72 0,53 0,38 0,16 — A_5 : $\begin{cases} 13,0 & 12,6 & 12,3 \\ 706 & 706 & 729 & 730 & 10 & 12 & 12 \end{cases}$

11,9 11,5 11,1 10,7 10,3 9,95 9,57 9,17 8,79
13 13 13 13 13 13 13 30 30

B : $\begin{cases} 1,09 & 0,85 & 0,65 & 0,44 & 0,23 & 0,06 \\ 12 & 12,5 & 12,6 & 14 & 15 & 415 \end{cases}$

C_1 : $\begin{cases} 2,37 & 2,11 & 1,73 & 1,45 & 1,17 & 0,97 & 0,60 \\ 37 & 40 & 82 & 90 & 90 & 494 & 650 \end{cases}$

C_2 : $\begin{cases} 2,34 & 1,99 & 1,68 & 1,39 & 1,11 & 0,66 & 0,09 & 0,01 \\ 36 & 86 & 92 & 94 & 405 & 647 & 680 & 860 \end{cases}$

D : $\begin{cases} 1,85 & 1,59 & 1,35 & 1,12 & 0,95 & 0,78 & 0,60 \\ 57 & 59 & 60 & 90 & 126 & 712 & 749 \end{cases}$

0,26 0,01 — E : $\begin{cases} 0,20 & 0,10 & 0,02 & 0,00 \\ 990 & 30 & 123 & 718 & 860 \end{cases}$

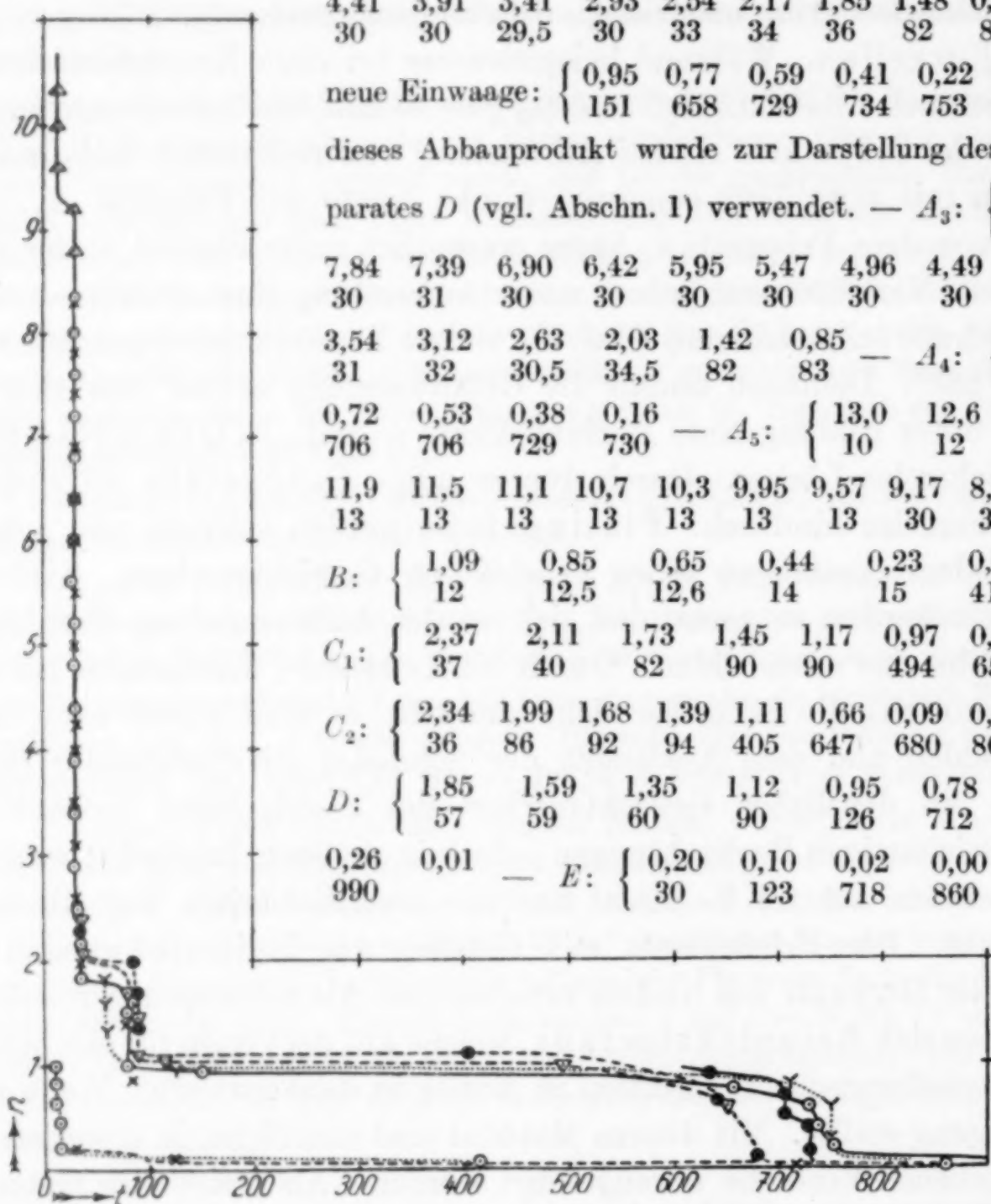


Fig. 1

In der Fig. 1 ist für Orientierungszwecke im kleinen Maßstabe die bildliche Darstellung obiger Ergebnisse in der gewohnten Weise mitgeteilt. Die Bezeichnung ist die folgende: A_1 voll ausgezogen \odot ; A_3 voll \times ; A_4 voll \bullet ; A_5 voll \triangle ; B punktiert \odot ; C_1 gestrichelt ∇ ; C_2 gestrichelt \bullet ; D punktiert ∇ ; E gestrichelt \times .

Die Dauer der Einstellung auf einen konstanten Druckwert beträgt bei Bodenkörpern, deren Wassergehalt oberhalb der Zusammensetzung

$\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ liegt, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, in der zwischen $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ liegenden Entwässerungsstufe etwa 1 Stunde, zwischen $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ etwa 3—4 Stunden und zwischen $\text{BaO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und BaO etwa 3—4 Tage. Bei den oberhalb 650° gemessenen Dampfdrucken wurde eine vollkommene Druckkonstanz nicht erreicht; nach einem verhältnismäßig raschen Druckanstieg wurde in den späteren Tagen ein konstanter Druckanstieg von 0,1 mm täglich beobachtet. Die so erhaltene Gasphase war auch nicht mehr vollständig von konzentrierter Schwefelsäure resorbierbar, enthält also außer Wasserdampf noch geringe Mengen eines anderen Gases. Ob die Andeutungen eines von diesen Gasphasen ausgestrahlten Wasserstoffspektrums zur Erklärung herangezogen werden dürfen, muß einstweilen dahingestellt bleiben.

Auffallend sind die Ergebnisse bei den Präparaten *B* und *E* (vgl. Fig. 1). Wir haben die Herstellung und Untersuchung des Präparates *B* unter abermaliger sorgfältigster Fernhaltung jedweder Kohlensäure wiederholt und die gleichen Ergebnisse wieder erhalten. Zweifel über die Richtigkeit schienen uns daher hier nicht mehr gerechtfertigt. — Hingegen gelang eine Reproduktion der an dem Präparat *E* erhaltenen Werte nicht (sorgfältiger Ausschluß aller Umstände, die zu einer Verunreinigung durch BaO_2 oder BaCO_3 führen könnten). Die an dem Präparat *E* erhaltenen Ergebnisse sind lediglich zum Vergleich mit dem Präparat *B* mitgeteilt.

4. Die Debyeogramme

sind in der gewohnten Weise unter Mithilfe von Z. HERRMANN und CH. SLONIM aufgenommen und in der Fig. 2 in der gleichen Weise wie in unseren früheren Abhandlungen graphisch wiedergegeben.

Verwendet wurde Molybdänstrahlung. — Durchmesser der Kamera: 77,6 mm. — Spannung: 50000 Volt. — Stromstärke: 8—9 mA. — Belichtungszeit: durchschnittlich 3 Stunden. — Stäbchendicke: 1 mm. — l = Abstand des Durchstoßpunktes des Primärstrahles von dem betreffenden Interferenzstreifen.

In der Fig. 2 sind die einzelnen Debyeogramme an folgenden Präparaten aufgenommen: Nr. 1: Präparat A_1 entsprechend der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 8,73\text{H}_2\text{O}$, also im wesentlichen ein Bariumoxydennea-Hydrat. — Nr. 2: Das gleiche Präparat isobar entwässert bis zu der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 1,973\text{H}_2\text{O}$, also nahezu ein reines Bariumoxyd-di-hydrat. — Nr. 3: Das gleiche Präparat, isobar entwässert bis zu der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 1,10\text{H}_2\text{O}$, also im wesentlichen ein Bariumoxyd-mono-hydrat. — Nr. 4: reines Bariumoxyd. Die Herstellung einer solchen Aufnahme ist in mehrfacher Beziehung schwierig. Wir sind Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT (Göttingen) zu großem Danke verpflichtet, daß er uns ein von ihm mit Kupferstrahlung aufgenommenes Debyeogramm des Bariumoxyds zur Ver-

fügung stellte und uns die gütige Erlaubnis erteilte, das im hiesigen Institut von CH. SLONIM (ohne Anwendung besonderer Korrekturen) daraus auf Molybdänstrahlung umgerechnete Bild hier mitzuteilen. — Nr. 5: Bariumcarbonat.

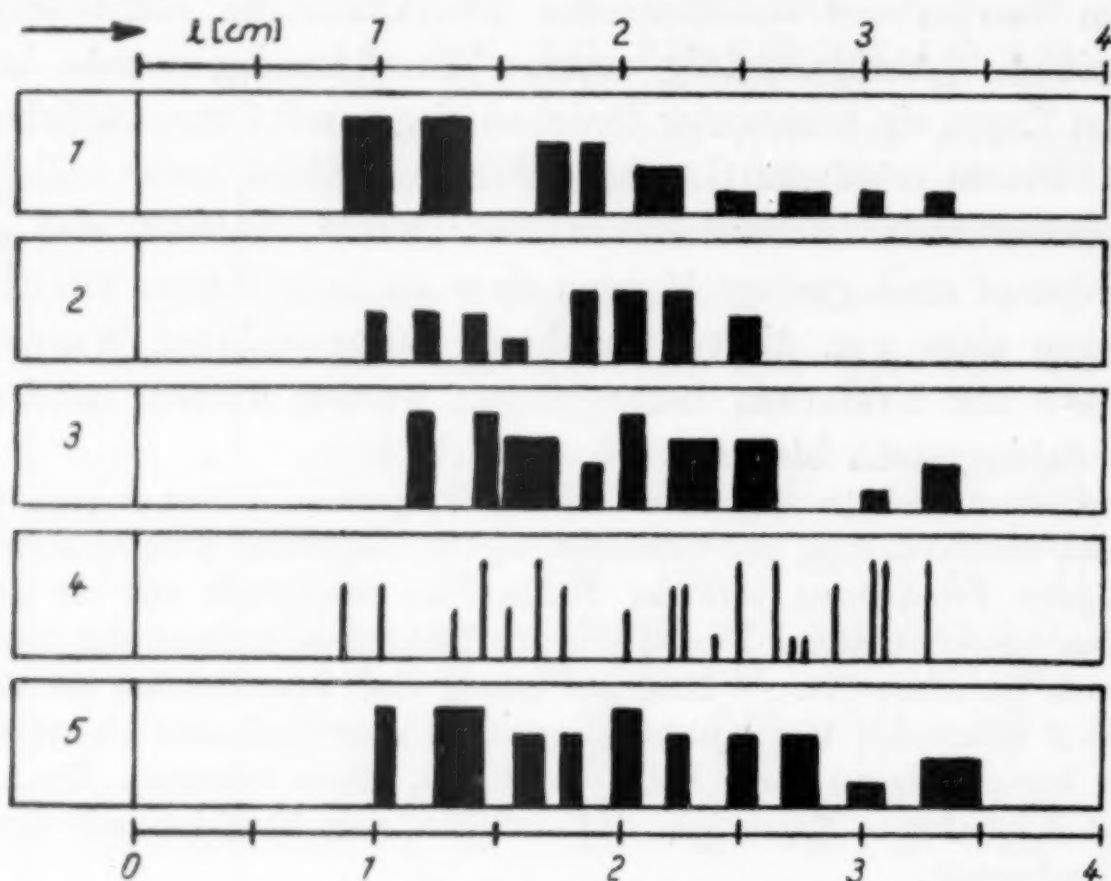


Fig. 2

5. Auswertung

Eine systematische Untersuchung zwecks Feststellung der stabil existierenden Bariumoxydhydrate und deren Existenzgrenzen ist bisher nicht erfolgt. Abgesehen von den Untersuchungen über die Gitterstruktur des BaO und Ba(OH)₂ hat sich in den letzten 20 Jahren keine Abhandlung mit den festen Bariumoxydhydraten unabhängig von deren wäßrigen Lösungen befaßt. Um so größer ist die Zahl der in der Literatur verzeichneten verschiedenen Bariumoxydhydrate, die vielfach nur das in eine chemische Formel gekleidete Analysenergebnis von zufällig erhaltenen Präparaten darstellen, ohne daß die Einheitlichkeit des untersuchten Präparates sichergestellt worden wäre.

Wir geben im nachfolgenden eine Zusammenstellung der von der Literatur aufgenommenen Bariumoxydhydrate und fügen unsere Bestätigungen, Ergänzungen und Berichtigungen bei:

BaO·17H₂O: Diese Angabe von ARTUS¹⁾ stammt aus dem Jahre 1837 und ist seither kaum von einem Autor — auch von denjenigen

¹⁾ ARTUS, Journ. prakt. Chem. 6 (1835), 172; Berzel. J.-B. 16 (1837), 99.

nicht, die eine thermische Analyse des Systems $\text{BaO}/\text{H}_2\text{O}$ unterhalb 0° ausführten¹⁾ — bestätigt worden. Auch unsere systematischen Untersuchungen haben nicht zu einer solchen Verbindung geführt, so daß man sie wohl unbedenklich aus der Literatur streichen kann.

$\text{BaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Einige ältere Autoren, wie ROSE²⁾, NOAD²⁾, BERTHELOT²⁾, ROSENSTIEL und RÜHLMANN²⁾ nehmen eine solche Verbindung an, wobei aber mit Sicherheit angenommen werden kann, daß eine solche Zusammensetzung den identischen Präparaten zugeschrieben wird, die von vielen anderen Seiten als $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ festgestellt wurden. Die Existenz einer Verbindung $\text{BaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wird von unseren Ergebnissen nicht bestätigt. Hingegen kann angenommen werden, daß das Gitter der Verbindung $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ etwas mehr Wasser aufzunehmen vermag, als dieser Zusammensetzung entspricht, so daß im Verein mit den Adsorptions- und Adhäsionserscheinungen die Grenze zwischen dem $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und den gesättigten wäßrigen Lösungen in stöchiometrischer Beziehung etwas verwischt erscheint. JOHNSTON³⁾ hat an einem Präparat, dessen Zusammensetzung zwischen $\text{BaO} \cdot 9,1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaO} \cdot 9,2\text{H}_2\text{O}$ lag, bei $11,8^\circ$ den Wasserdampfdruck = 9,0 mm gemessen. Diese im Vergleich zum reinen Wasser geringfügige Dampfdruckdepression steht im Einklang mit unseren Beobachtungen und ist nicht geeignet einen Rückschluß auf die Existenz eines Hydrates mit einem über die Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hinausgehenden Wassergehalt zu ziehen.

$\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ist in der Literatur in der ausführlichsten Weise als chemisches Individuum gekennzeichnet worden. Auch unsere isobare Entwässerungskurve zeigt die Existenz dieser Verbindung an. Aus unseren Debyeogrammen (Fig. 2, Nr. 1) geht zumindest mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß diese Verbindung ein eigenes individuelles Kristallgitter besitzt. Wir haben den Zersetzungsdruck dieser Verbindung an verschiedenen hergestellten Präparaten und mit verschiedenem Wassergehalt des Bodenkörpers mit weitgehendster Reproduzierbarkeit bei insgesamt etwa 30 verschiedenen Messungen bei 30° stets mit 10 mm beobachtet. DE FORCRAND⁴⁾ gibt für die Reaktion $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fest)

¹⁾ HAFF, Chem. News 86 (1902), 283; GUTHRIE, Phil. Mag. [5] 6 (1878), 35; J.-B. (1878), 55.

²⁾ ROSE, NOAD, BERTHELOT, ROSENSTIEL u. RÜHLMANN, Gmelin-Kraut's Handbuch der anorgan. Chemie, 7. Aufl., Band 2 (Heidelberg 1909), Abt. 2, 18 u. 19.

³⁾ J. JOHNSTON, Z. phys. Chem. 62 (1908), 330.

⁴⁾ DE FORCRAND, Compt. rend. 147 (1908), 165.

+ 7 H₂O (flüssig) = BaO · 9 H₂O die Wärmetönung von 21 560 cal an. Macht man mit DE FORCRAND die richtige Annahme, daß jedes der angelagerten 7 Mol Wasser mit der gleichen Festigkeit gebunden wird, so läßt sich aus unserem Temperatur/Druckwertpaar für diese Reaktion ein Wert für die Wärmetönung abschätzen¹⁾, der mit dem experimentell ermittelten Wert von DE FORCRAND verträglich ist. Wir schließen aus dieser Übereinstimmung, daß der Verbindung BaO · 9 H₂O ein eigenes Existenzgebiet zukommt und daß die von uns gemessenen Werte nicht wesentlich von den echten reversiblen thermodynamischen Gleichgewichten abweichen.

Im übrigen stimmt unser, in der Entwässerungsstufe BaO · 9 H₂O bis BaO · 2 H₂O gemessenes Wertpaar ($t = 30^{\circ}$, $p = 10$ mm, $Q^1 = 12340$ cal) befriedigend überein mit den Werten von LESCOEUR²⁾, wenn man diejenigen Messungen ausschaltet, die dieser an geschmolzenen Bodenkörpern vorgenommen hat. Es verbleiben dann z. B. diese Messungen: Bodenkörper: BaO · 9 H₂O, $t = 35,5$, $p = 20,5$ mm, daraus $Q =$ etwa 12 100 cal; Bodenkörper: BaO · 2,72 bis 2,0 H₂O, $t = 100^{\circ}$, $p = 520$ bis 502 mm, daraus $Q = 12 100$ cal. Ebenso sind die Messungen von JOHNSTON³⁾ mit unseren Beobachtungen verträglich. Er findet Bodenkörper: BaO · etwa 8 H₂O, $t = 39,1^{\circ}$, $p = 16,9$ mm, daraus $Q = 12400$ cal; Bodenkörper: BaO · 2,3 H₂O, $t = 34,0^{\circ}$, $p = 12$ mm, daraus Q etwa 14 380 cal; Bodenkörper: BaO · 9 H₂O gemischt mit BaO · 1 H₂O, $t = 21,9^{\circ}$, $p = 5,9$ mm, daraus $Q =$ etwa 12 300 cal. Die Messungen von MÜLLER-ERZBACH⁴⁾ in dem Gebiete zwischen BaO · 9 H₂O und BaO · 3 H₂O weisen Stufen auf, deren äußerster Abstand bei unserer thermochemischen Auswertung in einem Intervall zwischen 11 650 cal und 12 900 cal liegt.

Die Angabe von NEUBERG und NEIMANN⁵⁾ über eine andere Modifikation des BaO · 9 H₂O bedarf der Überprüfung mit modernen Untersuchungsmethoden.

Die Grundlagen, auf welchen auf die Herstellungsmöglichkeit von Verbindungen der Zusammensetzung BaO · 8 H₂O⁴⁾, BaO · 4,33 H₂O²⁾ und BaO · 3 H₂O⁴⁾ geschlossen wurde, halten einer Kritik nicht stand. Auf eingehende Erörterungen kann hier verzichtet werden. Anders verhält es sich mit der Beurteilung der Herstellungsmöglichkeiten einer Verbindung

¹⁾ Vgl. die diesbezügl. Umrechnungstabellen bei G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Kolloidchem. Beihefte 31 (1930), 348.

²⁾ LESCOEUR, Compt. rend. 96 (1883), 1578; J.-B. 1883, 348.

³⁾ J. JOHNSTON, l. c.

⁴⁾ MÜLLER-ERZBACH, Ber. 20 (1887), 1628.

⁵⁾ NEUBERG u. NEIMANN, Biochem. Ztschr. 1 (1906), 173.

$\text{BaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Einer Mitteilung von BAUER¹⁾ zufolge, müßte eine bei $108,5^\circ$ mit Bariumhydroxyd gesättigte Lösung im Gleichgewicht mit einem Bodenkörper der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stehen. Phasentheoretisch schließen unsere Ergebnisse eine solche Möglichkeit nicht aus. Wir können auf Grund unserer Ergebnisse einstweilen nur die Einschränkung machen, daß bei einem konstanten Dampfdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$ eine stabile Existenzmöglichkeit weder für eine solche noch sonst für eine zwischen $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ liegende Verbindung besteht. Zu der Frage über die Herstellungsmöglichkeiten instabiler Verbindungen können unsere Ergebnisse überhaupt keine Stellung nehmen.

$\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Dieses Hydrat besitzt ein eigenes individuelles Kristallgitter, das durch das in Fig. 2, Nr. 2 wiedergegebene Debyeogramm gekennzeichnet ist. Bei $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$ wird die Zersetzungstemperatur je nach der Vorgeschichte des Präparates zwischen 82° und 92° gemessen (für $t = 90^\circ$ und $p = 10 \text{ mm}$ errechnet sich $Q = 14800 \text{ cal}$). Deutlich tiefere Zersetzungstemperaturen werden gemessen, wenn das Präparat durch Addition von Wasserdampf an ein durch vorsichtige Entwässerung entstandenes Bariumoxyd hergestellt ist (vgl. vorletzten Absatz dieser Abhandlung). So zeigt das Präparat *D* unter den gleichen Bedingungen eine Zersetzungstemperatur von 60° (daraus $Q = 13480 \text{ cal}$). Unter selbstverständlicher Berücksichtigung der Kondensationswärme stehen mit diesen Ergebnissen in bester Übereinstimmung die direkten DE FORCRAND'schen²⁾ thermochemischen Messungen, denen zufolge bei der Reaktion $\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{fest}) + \text{H}_2\text{O} (\text{flüssig}) = \text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{fest})$ 4340 cal frei werden. Ebenso zeigen die Werte von LESCOEUR³⁾ (Bodenkörper $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bis $1 \text{ H}_2\text{O}$, $t = 100^\circ$, $p = 44 \text{ mm}$, daraus $Q = 14070 \text{ cal}$) eine annehmbare Übereinstimmung.

$\text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$: Das Kristallgitter dieses Hydrates ist zum Teil von NATTA⁴⁾ aufgeklärt worden und auch unsere Fig. 2, Nr. 3 zeigt einen eigenen Kristallgittertypus. Von den bisher von uns untersuchten Oxydhydraten ist hier das Wasser am festesten gebunden. Bei einem Wasserdampfdruck von 10 mm erfolgt das Schmelzen bei tieferen Temperaturen als die Wasserabgabe. Der größte Teil des Wassers wird unter diesen Verhältnissen etwa zwischen 650 und 750°

¹⁾ BAUER, Z. angew. Chem. 15 (1903), 341.

²⁾ DE FORCRAND, l. c.

³⁾ LESCOEUR, l. c.

⁴⁾ G. NATTA, Gazz. chim. Ital. 58 (1928), 344; Chem. Zbl. 1928, II, 964.

abgegeben, ohne daß die an verschiedenen Präparaten beobachteten Entwässerungskurven streng übereinstimmen würden. Für eine Zersetzungstemperatur von 650° berechnet sich $Q =$ etwa 33000 cal und für 800° ist $Q =$ etwa 37000 cal. DE FORCRAND gibt an: $\text{BaO}(\text{fest}) + \text{H}_2\text{O}(\text{flüssig}) = \text{BaO} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{fest}) + 24240 \text{ cal}$. Unter Berücksichtigung der Kondensationswärme erhöht sich dieser letztere Betrag auf den Wert von etwa 35000 cal. Indessen darf nicht übersehen werden, daß die vollkommene Übereinstimmung mit unserem Zersetzungswert nur eine zufällige sein kann, da der hier angewandte Rechenansatz den Schmelzvorgang unberücksichtigt ließ.

Sehen wir von denjenigen Teilen der Entwässerung ab, bei welchen ein Schmelzen des Bodenkörpers eintrat (unterhalb der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), so muß festgestellt werden, daß fast alle Präparate, die durch Fällung aus wäßriger Lösung entstanden sind, unabhängig von der sonstigen Vorgeschichte, sich praktisch untereinander gleich verhalten. Dies ist mit Rücksicht auf die hier vorhandene stark lösende Wirkung des Wassers, welche etwaige Aktivitätsunterschiede rasch ausgleicht, erklärlich. Demgegenüber zeigt das Präparat *D*, das ohne Einwirkung von flüssigen Wasser entstanden ist, in seinem Verhalten wesentliche Abweichungen von den übrigen Präparaten (vgl. oben Absatz $\text{BaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Das Wasser hat hier noch eine weniger stabile Bindung, das Gesamtpräparat ist somit aktiver. Auch die Bedingungen, unter denen das Präparat *D* durch Addition von Wasserdampf entstanden ist, hätten schließlich zu der Bildung von $\text{BaO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ führen müssen, während tatsächlich nach 8 Tagen die Addition erst bis zu der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot 2,086\text{H}_2\text{O}$ vollzogen war.

Ein völlig unerwartetes Verhalten zeigt das bei tieferer Temperatur gefällte Präparat *B*, welches überhaupt nur zu einem geringen Teil hydratisiert ist.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1931.

Einige physikalische Konstanten von SiF_4 , WF_6 und MoF_6

Von OTTO RUFF und ERNST ASCHER

Mit 2 Figuren im Text

Eine kürzlich erschienene Arbeit von PATNODE und PAPISH¹⁾ gibt uns Veranlassung, einige Messungen von Dampfdrucken und Dichten des SiF_4 , WF_6 und MoF_6 zu veröffentlichen, die wir im Rahmen einer größeren Arbeitsreihe über die bisher noch recht unvollständig bekannten Konstanten einer Anzahl leichtflüchtiger Fluoride ausgeführt haben.

1. Der Dampfdruck des SiF_4

Über die Dampfdrucke, genauer Sublimationsdrucke, des SiF_4 sowie seinen Siedepunkt bei Atmosphärendruck lagen bis vor kurzem nur wenige und einander widersprechende Angaben vor.²⁾ Eine exakte Messungsreihe brachte erst die erwähnte Arbeit von PATNODE und PAPISH¹⁾, deren Ergebnisse mit unseren bereits vor einiger Zeit ausgeführten, aber noch nicht veröffentlichten Messungen befriedigend übereinstimmen.

Die Darstellung des SiF_4 erfolgte in bekannter Weise³⁾, jedoch durchweg in Glasgefäßen⁴⁾, durch Zugabe von konzentrierter H_2SO_4 zu einem Gemisch von CaF_2 und SiO_2 . Um die Anwesenheit von CO_2 auszuschließen, wurde das CaF_2 in einer Platinschale mit HF abgeraucht; der benutzte Quarzsand war ebenfalls CO_2 -frei. Das bei schwachem Erwärmen entwickelte Gas wurde bei etwa -150°C kondensiert und durch dreimaliges Umdestillieren gereinigt, wobei jedesmal die Anfangs- und Endfraktionen verworfen wurden. Die zu den Dampfdruckmessungen verwandte Probe besaß die Dichte 104,3 (Theorie = 104,26 für $F = 19,05$).⁵⁾

¹⁾ W. J. PATNODE u. H. PAPISH, Journ. phys. Chem. **34** (1930), 1494.

²⁾ Vgl. die Übersicht in der Arbeit von W. J. PATNODE u. H. PAPISH.

³⁾ Vgl. z. B. O. RUFF, Die Chemie des Fluors, Berlin 1920.

⁴⁾ Vollkommen trockenes Glas wird nicht von SiF_4 angegriffen.

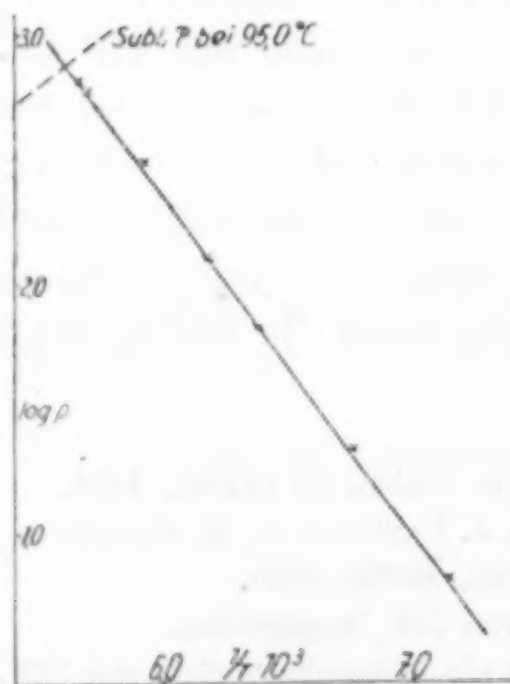
⁵⁾ W. J. PATNODE u. H. PAPISH, l. c., finden ein Molekulargewicht des SiF_4 von 104,83, A. F. O. GERMANN u. H. S. BOOTH, Journ. phys. Chem. **21** (1917), 81, ein solches von 104,92. Unseren Erfahrungen nach scheint das SiF_4 beim Einfüllen

Zur Messung der Dampfdrucke des SiF_4 wurde ein Quarzspiralmannometer benutzt, die Anordnung der Apparatur war etwa die gleiche, wie sie z. B. in der Arbeit über die Konstanten des $\text{ClF}^{1)}$ beschrieben ist. Da jedoch das SiF_4 erst bei etwa 2 at Druck schmilzt, bei geringeren Drucken also sublimiert, war es notwendig, zur Aufnahme der Substanzprobe ein Gefäß zu benutzen, das eine schnellere Wärmeübertragung ermöglichte. Wir gebrauchten dazu ein Glasröhrchen der gleichen Stärke, wie es die Tensionsthermometer besaßen, die zur Eichung des Thermoelements verwendet worden waren. Substanzröhrchen und Thermoelement befanden sich in der gleichen, mit Petroläther gefüllten Bohrung eines Kupferblocks, der mit flüssiger Luft auf die gewünschte Temperatur gekühlt und leicht auf hinreichend konstanter Temperatur²⁾ gehalten werden konnte. Der Dampfdruck ergab sich nach einer Mindesteinstellungszeit von etwa 15 Minuten durch Kompensierung des Quarzspiralmannometers und Ablesung des dazu notwendigen Druckes an einem Hg-Manometer.

Es wurden die folgenden Drucke gemessen:

Tabelle 1

t °C	T abs.	$1/T \cdot 10^{-3}$	p mm gemessen	$\log p$	p mm berechnet
-133	140	7,14	6,6	0,820	6,4
-125	148	6,75	22,1	1,344	21,3
-116	157	6,37	68,4	1,835	71,1
-111	162	6,17	130,5	2,115	131,2
-104	169	5,92	314,1	2,497	291,1
-97	176	5,68	614,5	2,788	605,3
-96	177	5,65	664,9	2,823	669,9

Fig. 1. Sublimationsdruckkurve des SiF_4 .

Durch Zeichnung der logarithmischen Kurve (Fig. 1) und deren mathematische Auswertung gelangt man zu der Gleichung:

$$\log p = 10,469 - 1352,8 \cdot 1/T \quad (1)$$

in den Dichtekolben mit Spuren Feuchtigkeit am Hahnfett unter Bildung von H_2SiF_6 zu reagieren, so daß ein etwas zu hohes Gewicht des Kolbens gefunden wird. Man eliminiert diesen Faktor durch erneutes Evakuieren und Wägen des Dichtekolbens nach der Bestimmung.

¹⁾ O. RUFF u. F. LAASS, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 214.

²⁾ Die Temperatur konnte auf etwa $\pm 0,2^\circ$ konstant gehalten werden.

nach der die unter „berechnet“ angegebenen Drucke der Tabelle ermittelt sind. Für den Siedepunkt, genauer Sublimationspunkt, bei 760 mm Druck liefert die Gleichung den Wert von $-95,0^\circ\text{C}$ ($\pm 0,2^\circ$).

PATNODE und PAPISH¹⁾ errechnen aus ihren Dampfdruckwerten für die feste Substanz („solidus-Kurve“) die Gleichung:

$$\log p = 10,48 - 1346,2 \cdot 1/T \quad (2)$$

und einen Sublimationspunkt von $-95,7^\circ\text{C}$ bei 760 mm Druck, erzielten also eine befriedigende Übereinstimmung mit unseren Werten. Die amerikanischen Forscher maßen den Dampfdruck durch direkte Ablesung am Hg-Manometer; ihre Substanz befand sich in einem kräftig gerührten Pentanbad, dessen Temperatur um etwa 10° je Stunde gesteigert wurde.

PATNODE und PAPISH verfolgten die Dampfdruckkurve des SiF_4 auch oberhalb Atmosphärendruck und fanden den Schmelzpunkt des SiF_4 bei $-90,2^\circ\text{C}$ und 1318 mm; bei $-75,5^\circ\text{C}$ beträgt der Dampfdruck über der flüssigen Substanz 3238 mm. Für die „liquidus-Kurve“ wurde folgende Gleichung gefunden:

$$\log p = 8,453 - 975,0 \cdot 1/T \quad (3)$$

Die Sublimationswärme errechnet sich aus unseren Werten [Gleichung (1)] nach der vereinfachten CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung

$$\log p_2 - \log p_1 = \frac{A}{4,573} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}$$

zu 6,19 kcal, aus den Werten von PATNODE und PAPISH [Gleichung (2)] zu 6,16 kcal. Für die Verdampfungswärme folgt aus Gleichung (3) der Wert von 4,46 kcal, für die TROUTON'sche Konstante

$$\frac{A}{T_s} = \frac{4460}{177,5} = 25,1.$$

2. Der Dampfdruck des WF_6

Die Dampfdruckkurve des WF_6 war bisher nur sehr unvollkommen bekannt²⁾; zur näheren Kennzeichnung dieser leichtflüchtigen, hochmolekularen Metallverbindung wurden daher die Dampfdrucke des WF_6 neu bestimmt.

¹⁾ W. J. PATNODE u. H. PAPISH, l. c.

²⁾ O. RUFF, F. EISNER u. W. HELLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 52 (1907), 256; danach liegt der Schmelzpunkt des WF_6 bei $+2,5^\circ\text{C}$ und 375 mm, der Siedepunkt bei $+19,5^\circ\text{C}$.

Zur Darstellung des WF_6 verwendet man am einfachsten¹⁾ die Reaktion des Fluors mit Wolframpulver, die bei schwachem Erwärmen einsetzt und wegen der entstehenden großen Reaktionswärme vorteilhafterweise in einem Platinrohr ausgeführt wird; in Quarzröhren erhält man stets neben dem WF_6 größere Mengen von Oxyfluoriden des Wolframs. Das Reaktionsprodukt wurde bei etwa -80°C in einem U-Rohr aus Glas²⁾ kondensiert und durch mehrmaliges Umdestillieren von höhersiedenden Oxyfluoriden des Wolframs befreit. Zur Dampfdruckmessung wurde das WF_6 in eine Quarzapparatur destilliert, welche mit der Spirale eines Quarzspiralanometers direkt verschmolzen war und von der Fraktionierungsapparatur durch Abschmelzen im Vakuum getrennt wurde.³⁾

Die Messung der Dampfdrucke erfolgte in der üblichen Weise mit Hilfe des Quarzspiralanometers. Zur Temperaturmessung im Kupferblock diente bis zu 0° ein geeichtes Thermoelement, oberhalb 0° ein von der Reichsanstalt geeichtes Hg-Thermometer.

Eine Auswahl der in mehreren Messungsreihen erhaltenen Druckwerte zeigt Tabelle 2, ihre graphische Wiedergabe Fig. 2.

Tabelle 2

$t \text{ } ^\circ \text{C}$	$T \text{ abs.}$	$1/T \cdot 10^3$	$p \text{ mm gemessen}$	$\log p$	$p \text{ mm berechnet}$
-55	218	4,59	5,6	0,75	6,3
-44	229	4,37	15,6	1,19	16,5
-30	243	4,12	50,2	1,70	49,2
-28,5	244,5	4,09	54,3	1,74	56,1
-15	258	3,88	156,5	2,19	140,6
-3	270	3,70	308,7	2,49	309,0
0	273,2	3,660	374,2	2,573	368,1
+ 2,8	276,0	3,623	426,5	2,630	428,6
+ 5,1	278,3	3,593	461,5	2,664	471,0
+ 9,1	282,3	3,542	554,0	2,744	552,1
+ 14,3	287,5	3,478	680,5	2,833	676,1

Die logarithmische Dampfdruckkurve besteht aus zwei schwach gegeneinander geneigten Kurven, die sich bei einer Temperatur von $275,5^\circ \text{ abs.} = + 2,3^\circ \text{C}$ und einem Druck von 419,8 mm schneiden; dieser Punkt entspricht, wie auch durch direkte Beobachtung fest-

¹⁾ Andere Verfahren vgl. unter Anm. 2, S. 415.

²⁾ Trockenes Glas wird von WF_6 nicht oder jedenfalls nur sehr langsam angegriffen.

³⁾ Bei Verwendung von Hähnen wird stets etwas WF_6 durch das Hahnfett reduziert.

gestellt werden konnte, dem Schmelzpunkt. Die Gleichung für die Sublimationskurve lautet:

$$\log \dot{p} = 9,520 - 1900,0 \cdot 1/T$$

diejenige für die Dampfdruckkurve:

$$\log p = 7,565 - 1361,5 \cdot 1/T$$

Daraus folgt für den Siedepunkt des WF_6 unter Atmosphärendruck eine Temperatur von $290,7^\circ$ abs.

$= 17,5^\circ \text{C} (\pm 0,2^\circ)$. Die Sublimations-

wärme beträgt 8,72 kcal, die Ver-

dampfungswärme 6,25 kcal, die TROU-

TON'sche Konstante $= \frac{6,250}{290,7} = 21,5$.

3. Die Dichte des flüssigen WF_6

Zur Bestimmung der Dichte des flüssigen Fluorids¹⁾ wurde das WF_6 in ein kleines Quarzröhrchen destilliert, dessen kapillarer Ansatz mit einer Teilung versehen war; das Volumen des Röhrchens bis zu den einzelnen Teilungsstrichen war vorher durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt worden. Nach dem Einfüllen des WF_6 wurde das Röhrchen oberhalb der Teilung abgeschmolzen, gewogen und darauf das Volumen der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Zur Berechnung der Dichte wurde das Gewicht des über der Flüssigkeit befindlichen WF_6 -Dampfes, das aus dem bekannten Dampfdruck des WF_6 bei der jeweiligen Temperatur errechnet werden konnte, vom Gewicht der Flüssigkeit abgezogen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

Meßtemperatur in $^\circ \text{C}$	Gewicht d. Flüssig- keit korrigiert	Volumen d. Flüssig- keit	Dichte g/cm^3
+ $2,3^\circ$	extrapoliert		3,515
+ 5°	4,5252	1,293	3,500
+ 15	4,5251	1,315	3,441
+ $17^2)$	4,4165	1,2875	3,430
+ 19	4,4165	1,2915	3,419

¹⁾ Vgl. dazu die Bestimmung der Dichte von flüssigem JF_7 , O. RUFF u. R. KEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 183.

²⁾ Neuer Versuch.

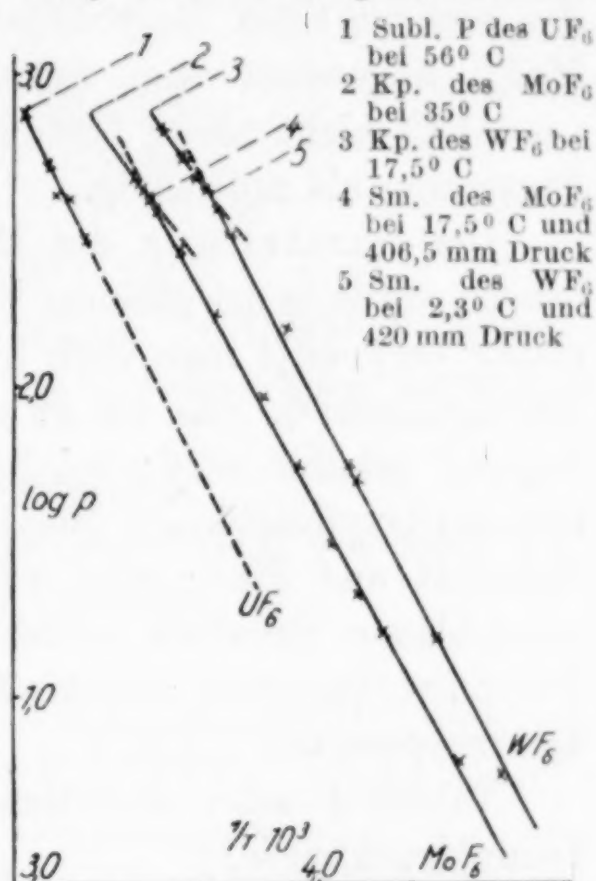


Fig. 2. Dampfdruckkurven des WF_6 , MoF_6 u. UF_6

Für das Molekularvolumen beim Schmelzpunkt folgt daraus:

$$V = \frac{298,3}{3,515} = 84,9.$$

4. Der Dampfdruck des MoF₆

O. RUFF und F. EISNER haben in ihrer Arbeit über die Fluoride des sechswertigen Molybdäns¹⁾ die physikalischen Konstanten des MoF₆, abgesehen vom Schmelzpunkt (+17° C) und Siedepunkt (+35° C) nicht näher bestimmt; auch hier erwies sich daher eine Ergänzung als notwendig.

Die Darstellung des MoF₆ und die Messung seiner Dampfdrucke wurde in der gleichen Weise wie beim WF₆ ausgeführt. Zweckmäßig verwendet man auch hier zur Darstellung als Reaktionsgefäß ein Platinrohr²⁾, das bei zu starker Erwärmung mit einem nassen Lappen gekühlt wird; bei Benutzung von Quarzröhren erhält man fast nur Oxyfluoride des Molybdäns, im wesentlichen MoOF₄. Durch Hahnfett und Picein wird auch das MoF₆ energisch unter Bildung einer blauen Substanz reduziert, man benutzt daher auch hier zur Dampfdruckmessung zweckmäßig eine aus einem Stück bestehende Quarzapparatur.

Tabelle 4 zeigt die Meßergebnisse, Fig. 2 die logarithmische Dampfdruckkurve.³⁾

Tabelle 4

t °C	T abs.	$1/T \cdot 10^3$	p mm gemessen	$\log p$	p mm berechnet
-48	225	4,44	6,2	0,79	6,1
-35	238	4,20	15,8	1,20	16,7
-30	243	4,12	21,2	1,33	23,4
-25	248	4,03	30,6	1,49	34,1
-18	255	3,92	54,7	1,74	54,1
-11	262	3,81	90,8	1,96	85,9
+ 0,1	273,3	3,659	171,0	2,233	161,8
9,4	282,6	3,539	277,5	2,443	267,9
15,9	289,1	3,459	374,5	2,573	375,0
17,5 (Sm)	290,7	3,440	406,5	2,609	406,5
19,3	292,5	3,419	437,0	2,640	434,5
20,7	293,9	3,403	459,0	2,662	457,1
21,7	294,9	3,391	471,5	2,673	475,3

¹⁾ O. RUFF u. F. EISNER, Ber. 40 (1907), 2926.

²⁾ Bei Verwendung eines iridiumhaltigen Platinrohrs erhält man ein gelblich gefärbtes MoF₆, das wohl durch Spuren von IrF₆ verunreinigt ist.

³⁾ In Fig. 2 ist neben den logarithmischen Dampfdruckkurven von WF₆ und MoF₆ zum Vergleiche auch die von O. RUFF u. A. HEINZELMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 72 (1911), 63, bestimmte Sublimationsdruckkurve des UF₆ eingezeichnet.

Da die verwendete Apparatur eine Messung der Dampfdrucke oberhalb Zimmertemperatur nicht gestattete, begnügten wir uns mit der genauen Aufnahme einiger Punkte dicht oberhalb des Schmelzpunktes, der bei $17,5^\circ$ gefunden wurde, und suchten den Siedepunkt unter Atmosphärendruck durch Extrapolation der logarithmischen Dampfdruckkurve zu ermitteln; es ergab sich, daß der Druck von 760 mm bei der auch von O. RUFF und F. EISNER angegebenen Temperatur von 35°C erreicht wird.

Die Sublimationsdrucke folgen der Gleichung:

$$\log p = -1823,1 \cdot 1/T + 8,880,$$

die Dampfdrucke der Gleichung:

$$\log p = -1394,9 \cdot 1/T + 7,407.$$

Daraus errechnet sich die Sublimationswärme zu 8,30 kcal, die Verdampfungswärme zu 6,36 kcal und die TROUTON'sche Konstante zu 20,6.

5. Die Dichte des flüssigen MoF_6

Die Bestimmung erfolgte in der gleichen Weise wie beim WF_6 angegeben. Es wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 5

Meßtemperatur in $^\circ\text{C}$	Gewicht d. Flüssig- keit korrigiert	Volumen d. Flüssig- keit	Dichte g/cm^3
$17,5^\circ$	extrapoliert		2,551
19°	3,1657	1,245	2,543
27°	3,1637	1,264	2,503
34°	3,1618	1,280	2,470

Das Molekularvolumen beim Schmelzpunkt errechnet sich daraus zu

$$V = \frac{210,3}{2,551} = 82,4.$$

6. Zusammenfassung

Eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse gibt Tabelle 6.

Tabelle 6

Gleichung für die Sublimations- druckkurve	Gleichung für die Dampf- druckkurve	Sm	Kp
$\text{SiF}_4 : \log p = 10,469 - 1352,8 \cdot 1/T$	$\log p = 8,453 - 975,0 \cdot 1/T$ ¹⁾	$-90,2^{01}$ (1318 mm)	$-95,0^0$
$\text{WF}_6 : \log p = 9,520 - 1900,0 \cdot 1/T$	$\log p = 7,565 - 1361,5 \cdot 1/T$	$+2,3^0$ (420 mm)	$+17,5^0$
$\text{MoF}_6 : \log p = 8,880 - 1823,1 \cdot 1/T$	$\log p = 7,407 - 1394,9 \cdot 1/T$	$+17,5^0$ (406,5 mm)	$+35^0$

¹⁾ Nach den Werten von W. J. PATNODE u. H. PAPISH, l. c.

	Sublimat.	Verdampf.-	TROUTON-	Dichte der flüss. Subst.		Mol.-Vol. beim Sm
	Wärme kcal	Wärme kcal	sche Kon- stante	am Sm	bei höherer Temperatur	
SiF ₄ :	6,19	4,46 ¹⁾	25,1 ¹⁾	—	—	—
WF ₆ :	8,72	6,25	21,5	d _{2,3°} = 3,515	d _{15°} = 3,44	84,9
MoF ₆ :	8,30	6,36	20,6	d _{17,5°} = 2,551	d _{34°} = 2,47	82,4

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

¹⁾ Nach den Werten von PATNODE u. PAPISH, l. c.

Breslau, Anorg.-chemisches Institut der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1931.

Die Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids¹⁾

Von OTTO RUFF und HANS WALLAUER

Das Stickstoff-3-fluorid muß, wie RUFF, FISCHER und LUFT²⁾ schon in der ersten Veröffentlichung über das Stickstoff-3-fluorid ausgeführt haben, eine exotherme Verbindung sein.

Dies ergibt sich aus dem Umstand, daß die Reaktion $2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{HF} + \text{N}_2\text{O}_3$ freiwillig und unter Wärmeentwicklung verläuft. Weiteres ist über die Bildungswärme des NF_3 nicht vorauszusagen. Die Schätzung ihres Wertes nach BERKENHEIM³⁾ setzte die Kenntnis der Bildungswärme des CF_4 und des OF_2 voraus, von denen zur Zeit erst diejenige des OF_2 bekannt ist.⁴⁾

Wir versuchten, die Bildungswärme des NF_3 zunächst in ähnlicher Weise wie beim Chlor- und Sauerstofffluorid zu messen. Das NF_3 sollte in einer Atmosphäre von Wasserstoff durch Zünden mit einer Funkenstrecke nach Maßgabe seines Zuströmens verbrannt werden. Eine zuverlässige Zündung des NF_3 konnten wir aber nicht erreichen; jedenfalls haben wir reproduzierbare Zahlen so nicht erhalten. Um so befriedigender gelang uns die Verbrennung fertiger Mischungen von NF_3 und Wasserstoff bei höherem Druck in der MAHLER'schen Bombe. Sie lieferte nach sorgfältiger Eichung der Bombe und Meßgeräte und unter Berücksichtigung aller Nebenumstände einwandfreie Werte.

Ausgangsstoffe: Das NF_3 wurde in größerer Menge aus Ammoniumbifluorid elektrolytisch⁵⁾ hergestellt und auf das sorgfältigste fraktioniert. Zur Fraktionierung benutzten wir die Kolonne, welche

¹⁾ Auszug aus d. Diss. d. Dipl.-Ing. HANS WALLAUER, Breslau, Technische Hochschule, 1930.

²⁾ O. RUFF, J. FISCHER u. F. LUFT, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 423.

³⁾ A. BERKENHEIM, Z. phys. Chem. **136** (1928), 231.

⁴⁾ Bezügl. des Wertes der Bildungswärme des OF_2 vgl. unsere nächste Arbeit zu dem Gegenstand.

⁵⁾ Über die Darstellung von reinem NF_3 auf elektrolytischem Wege, die dabei auftretenden Nebenprodukte und die Eigenschaften des reinen NF_3 werden wir demnächst ausführlich berichten. Im übrigen vgl. O. RUFF, J. FISCHER u. F. LUFT, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 417.

sich bei der Reindarstellung des OF_2 bewährt hatte.¹⁾ Die einzige Verunreinigung des NF_3 war danach nur noch etwas N_2O , dessen Menge sich durch die Bestimmung der Dichte des Gases ermitteln ließ.

Zur Verbrennung verwendeten wir elektrolytisch erzeugten Wasserstoff, dessen Sauerstoffgehalt wir feststellten. Die Verbrennungsbombe bestand aus Krupp'schem V_2A -Stahl; die Zündung geschah mittels eines sehr dünnen, genau gewogenen Nickelindrahtes, der zwischen die Zündpole gespannt war und durch einen Stromstoß von 6 Amp. in Bruchteilen einer Sekunde durchgeschmolzen wurde. Die dabei zugeführte Wärmemenge wurde bestmöglich durch Blindversuche ermittelt.

Füllung der Bombe: Zur Füllung der Bombe wurde eine ihrer Zuleitungsröhren mit einem Kupferröhrchen verbunden, das zu einer Vakuumapparatur führte, in die das Vorratsgefäß mit dem reinen, flüssigen NF_3 eingeschaltet war. An dieser Apparatur wurde die Bombe vor jedem Füllen etwa 1 Stunde lang unter Verwendung von aktiver Kohle in flüssiger Luft evakuiert; dann wurde das NF_3 zugelassen, bis es in der Bombe Atmosphärendruck erreicht hatte. Nach einer längeren Einstellzeit wurden Temperatur und Druck abgelesen. Das Einlaßventil der Bombe wurde geschlossen, die Bombe von der Vakuumapparatur getrennt und mit dem Wasserstoffbehälter verbunden. Auch die Zuleitungen für den Wasserstoff bestanden aus dünnen Kupferrohren, die mit Gewindeverschlüssen und guten Hartgummidichtungen versehen waren. Zwischen dem Wasserstoffbehälter und der Bombe befand sich ein geeichtes Manometer mit einem Meßbereich bis zu 10 at. Der Wasserstoff wurde zugelassen, bis ein Enddruck von 6 at erreicht war. In der Bombe befand sich dann ein explosives Gemisch von 1 at NF_3 und 5 at H_2 ; damit war sie zur Zündung fertig.

Volumen der Bombe und ihr Wasserwert: Das Volumen der Bombe und dasjenige des Manometers und der Zuleitungen wurde an der obenerwähnten Vakuumapparatur durch Druckausgleich mit einer bekannten, genau gemessenen Gasmenge aus einem Zusatzgefäß bekannten Inhalts ermittelt.

Das Zusatzgefäß hatte einen Inhalt von 273 cm^3 und war mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt; die Apparatur mit der Bombe usw. war vollkommen evakuiert. Nach dem Öffnen des Zusatzgefäßes strömte die Luft in die verschiedenen Apparateteile. Die Druckunterschiede wurden am Manometer unter Verwendung eines Kathetometers abgelesen; aus ihnen wurden die Volumina der Bombe und der einzelnen Apparateteile berechnet.

¹⁾ O. RUFF u. W. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 259.

Der Wasserwert der Apparatur (Kalorimetergefäß, Bombe, Rührer, Thermometer, elektrische Heizspirale) wurde durch Verbrennen von Benzoesäure und durch Zufuhr elektrischer Energie ermittelt.

Eine Reihe von Versuchen, ihn auch durch Verbrennen von Sauerstoff festzulegen, haben wir wegen der Schwierigkeit, die durch die Zündung veranlaßten Wärmeeffekte richtig auszuwerten, unberücksichtigt gelassen.

Die Benzoesäure wurde in der üblichen Weise, zu Pastillen gepreßt, verwendet und durch einen Eisendraht (Verbrennungswärme 1610 cal/g) in Sauerstoff von 20 at Überdruck gezündet und verbrannt. Die entwickelte Wärmemenge wurde dem Wasserstoffgehalt des verwendeten Sauerstoffs entsprechend korrigiert (s. u.). Der Wärmeaustausch im Kalorimeter ging nicht schnell genug von statten (der elektrisch betriebene Rührer machte etwa 60 Touren je Minute); die Temperaturkurve zeigte darum eine rasch abfallende Überhöhung des Maximums. Da sich bald danach aber wieder ein konstanter Temperaturgang einstellte, machte die graphische Extrapolation der Temperaturerhöhung auf Zeitmitte trotzdem keine Schwierigkeit.

Die elektrische Eichung geschah mittels einer dauernd in das Kalorimeter eingebauten Heizspirale unter Verwendung von Präzisions-Volt- und -Amperemetern, die ihrerseits noch mit geeichten Präzisionsinstrumenten verglichen waren. Den Strom zur Heizung lieferten sechs hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Die Dauer der Heizung betrug genau 600 Sekunden je Versuch. Die Korrekturen für die Meßinstrumente und den Nebenschluß am Voltmeter wurden bei der Berechnung berücksichtigt.

Berechnung der Bildungswärme des NF_3 : Die Berechnung der Bildungswärme des NF_3 aus den bei der Verbrennung mit H_2 beobachteten Zahlen erforderte neben der Berücksichtigung der Zündungswärme und der Verunreinigung des Wasserstoffs mit Sauerstoff auch noch diejenige einiger weiterer Umstände.

Wie schon oben erwähnt, enthielt das NF_3 etwas N_2O . Bei der Verbrennung bildete dieses entsprechend der Gleichung $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 75,9 \text{ kcal}$ Wasser und Stickstoff. Dann war vor allem die Polymerisationswärme des Fluorwasserstoffs auszuwerten. Diese beträgt nach Messungen von SIMONS und HILDEBRAND¹⁾ $6\text{HF} = (\text{HF})_6 + 40 \text{ kcal}$.

¹⁾ J. SIMONS u. J. H. HILDEBRAND, Journ. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 2183.

Ihr Versuchswert hängt vom Polymerisationsgrad z ab, für dessen Berechnung die Gleichung zu benutzen ist¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \log \frac{p_{(\text{HF})_6}}{p_{\text{HF}}^6} &= \log (z - 1) - 6 \log (6 - z) - 5 \log P \\ &+ 3,495 = \frac{40000}{4,579 \cdot T} - 43,145. \end{aligned} \right\} \quad (\text{I})$$

In dieser Formel bedeuten P den Gesamtdruck des Fluorwasserstoffes in Millimeter Hg; $p_{(\text{HF})_6}$ den Partialdruck des polymerisierten Fluorwasserstoffs und p_{HF} denjenigen des monomolekularen. Wenn P bekannt ist, läßt sich also der Polymerisationsgrad z berechnen und mit Hilfe dieses nach der Formel

$$xQ = \frac{Q(z-1)}{z(n-1)} = \frac{40}{5} \cdot \frac{z-1}{z}, \quad (\text{II})$$

die Wärmetönung für die Polymerisation von 1 Mol HF zu x Molen $(\text{HF})_6$.

Zur Bestimmung des Druckes P wurde unmittelbar nach Beendigung des Versuches die Bombe wieder mit dem Manometer verbunden und der Druck ihres Inhalts gemessen. Unter Berücksichtigung des Manometervolumens ergab sich, daß gegenüber ursprünglich sechs Atmosphären nach der Explosion fünf bestanden. Ursprünglich waren in der Bombe 1 at NF_3 + 5 at H_2 gewesen. Entsprechend der Gleichung $\text{NF}_3 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \frac{1}{2}\text{N}_2 + 3\text{HF}$ enthielt die Bombe also einen Überschuß von $3\frac{1}{2}$ at Wasserstoff. Bei der Explosion kamen hinzu $\frac{1}{2}$ at Stickstoff. Somit enthielt die Bombe nach der Explosion 4 at $\text{H}_2 + \text{N}_2$, und es verblieb für den Druck P rund 1 at.

Die Zahlenwerte.

a) Die Bestimmung des Bombenvolumens ergab $V = 264,43 \text{ cm}^3$.

b) Analyse der verwendeten Gase:

1. Sauerstoffgehalt im Wasserstoff: Der durch ein Chlorcalcium- und zwei Phosphorpentoxydrohre getrocknete Wasserstoff wurde in langsamem Strom durch eine glühende Kupferkapillare geleitet und das gebildete Wasser in drei gewogenen P_2O_5 -Rohren aufgefangen. Die durchgeschickte Wasserstoffmenge wurde gemessen. Für jede Bestimmung wurden etwa 10 Liter Gas verbraucht. Der so ermittelte Sauerstoffgehalt betrug in zwei Bestimmungen 0,039 Vol-%.

¹⁾ Vgl. auch H. v. WARTENBERG u. O. FITZNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **151** (1926), 317 u. die nächste Arbeit zu dem Gegenstand.

2. Wasserstoffgehalt in Sauerstoff: Die Analysen wurden wie bei 1. ausgeführt, nur daß an Stelle der Kupfer- eine Platin- kapillare verwendet wurde. Die Bestimmungen ergaben einen Wasser- stoffgehalt von 0,105 und 0,136, im Mittel 0,12 Vol.-%.

c) Wasserwertbestimmungen:

1. Mit Benzoesäure: Angewandt in drei Versuchen 0,7726, 0,5765 und 0,6313 g Benzoesäure und 0,0308, 0,0305 und 0,0293 g Eisendraht. Verbrennungswärme der Benzoesäure 6324 geal und des Eisendrahtes 1610 geal. Hierzu kamen noch die für die 20 at des mit 0,12% Wasserstoff verunreinigten Sauerstoffs einzusetzenden Kalorien:

$$\frac{0,12 \cdot 244,4 \cdot 20 \cdot 67,5}{100 \cdot 22,4} = 17,7 \text{ geal}$$

und die für das Durchschmelzen des Fe-Drahtes durch den elektri- schen Strom eingeführte Wärmemenge im Betrag von 1,5 geal (244,4 ist das auf die Versuchsbedingungen reduzierte Gasvolumen). Die Temperaturerhöhungen betrugen: 1,965°, 1,478° und 1,620° C. Die Menge des Kalorimeterwassers war immer 2000 cm³. Aus den Zahlen berechneten sich die Wasserwerte 2521,5, 2512,9 und 2505,4; im Mittel 2513,3 geal.

2. Durch Zufuhr elektrischer Energie:

Nr.	Heizung		Zeit in Sek.	Δt° ° C	Wasser	Wasserwert für 2000 cm ³
	Amp.	Volt				
1	1,191	11,21	600	0,765	2015	2505
2	1,198	11,54	600	0,785	2000	2528
3	1,209	11,54	600	0,790	2000	2535
4	1,201	11,55	600	0,781	2000	2549
5	1,201	11,55	600	0,787	2000	2530
6	1,206	11,49	600	0,781	2000	2547
7	1,264	11,93	600	0,852	2000	2541
8	1,263	11,92	600	0,848	2000	2548
9	1,262	11,92	600	0,854	2000	2528

In der Tabelle sind die Ampere- und Voltzahlen korrigiert an- gegeben. Ausrechnungsmuster für Versuch 5:

$$\frac{1,201 \cdot 11,55 \cdot 600}{4,180 \cdot 0,787} = 2530.$$

Das Mittel aus allen diesen Bestimmungen war 2534,6 geal.

Der Wasserwert unseres Kalorimeters war somit end- gültig mit $\frac{2513,3 + 2534,6}{2} = 2524$ geal anzusetzen.

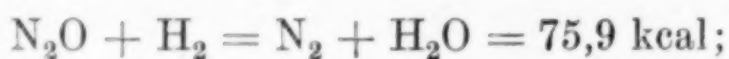
d) Bestimmung der Verbrennungswärme:

Wir verfügen über das Ergebnis von drei einwandfreien Versuchen, von denen wir dasjenige des ersten im Nachstehenden etwas ausführlicher wiedergeben.

1. Bombe gefüllt bei 761 mm und 18,1° mit 264,4 cm³ NF₃ von der Dichte 70,58; zugelassen wurden 5 at Wasserstoff. Reduziertes NF₃-Volumen 248,3 cm³; Temperaturerhöhung nach der Verbrennung 0,800° C.

Korrekturen:

1. Für N₂O: Die Dichte des benutzten NF₃ ist 70,58. Entsprechend der Gleichung $x \cdot 44 + (100 - x) \cdot 71,15 = 70,58 \cdot 100$ berechnen sich $x = 2,1\%$ N₂O, entsprechend 5,2 cm³ oder 0,232 Millimolen in 248,3 cm³ NF₃. Die Verbrennungswärme für 1 Mol N₂O ist:



somit für 0,232 Millimol N₂O = 17,6 gcal.

2. Für den Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs: In der Bombe sind enthalten 5 · 248,3 H₂ mit 0,039% O₂, also 0,485 cm³ O₂. Diese liefern bei der Bildung von Wasserdampf 2,5 gcal.

3. Für den Zünddraht: Eingewogen 10 mg Nickelindraht von der Zusammensetzung 56% Cu, 13% Zn, 31% Ni. Bildungswärme der entsprechenden Fluoride: für ZnF₂ = 192,7 Cal, NiF₂ = 157,5 Cal.

Für CuF, das nach unserer Untersuchung bei der Verbrennung entstand, ist in der Literatur kein Wert zu finden. Er läßt sich aber schätzen aus dem Wert für CuF₂ · aq = 129,8 kcal, in dem rund 10 kcal Hydratationswärme enthalten sein mögen. Dementsprechend haben wir für das CuF etwa die Hälfte = 60 kcal angesetzt. Bei Benutzung dieses Wertes errechnen sich als Bildungswärme für die Fluoride von 10 mg Nickelindraht 17,4 gcal. Bei einem Blindversuch in 6 at Wasserstoff ohne NF₃ sind für das Durchschmelzen des Drahtes 20 gcal nötig gewesen. Wir haben diesen Betrag unter Berücksichtigung des schnelleren Durchbrennens in NF₃ schätzungsweise mit der Hälfte in Rechnung gestellt und als Gesamtkorrektur für das Durchbrennen des Drahtes nun 27 ± 5 gcal angenommen.

Die Summe der Korrekturen 1—3 betrug demnach: 17,6 (N₂O) + 2,5 (O₂-Gehalt des H₂) + 27 (Draht) = 47 ± 5 gcal. Sie konnte sich auch bei den anderen Versuchen nur innerhalb der Fehlergrenzen ändern.

4. Für die Polymerisationswärme des HF: Die Voraussetzung für die Berechnung des Polymerisationsgrades des Fluor-

wasserstoffs in der Bombe nach der Beendigung der Versuche war: Die Kenntnis des Gesamtdruckes P in der oben gebrachten Gleichung (I). Die Messung des Gesamtdruckes mit einem geeichten von 1–10 at geteilten Manometer ergab nach der Verbrennung als Enddruck in der Bombe etwa 5 at. Da von diesen 4 at auf Wasserstoff und Stickstoff entfallen, so bleiben für P rund 1 at. Daraus errechnet sich für HF bei 19° C ein Polymerisationsgrad von 3,18. Da der Polymerisationsgrad des HF in der Bombe nicht größer sein kann als 3 (aus 1 Vol NF_3 entstehen 3 Vol HF), wenn der HF-Druck 1 at betrug so konnte er nur gleich oder kleiner als 3 sein. War er etwas kleiner als 3, so müßte ein entsprechender Teil des Fluorwasserstoffs in der Bombe zur Flüssigkeit verdichtet worden sein. Da dieser Anteil nur klein sein konnte und die Verflüssigungs- und Polymerisationswärme für $6\text{HF} = (\text{HF})_6$ nach SIMONS und HILDEBRAND ungefähr denselben Wert haben, so konnte eine kleine Menge von verflüssigtem $(\text{HF})_6$ keine jenseits der sonstigen Fehlergrößen liegende Änderung der Wärmetönung veranlassen. Nach der Gleichung (II) errechnet sich mit $z = 3$ eine Polymerisationswärme von 5,33 kcal für 1 Mol HF und 16,0 für 3 HF. Die Fehlergröße dieses Wertes schätzen wir zu etwa ± 1 kcal. Sie ist vor allem bedingt durch die Unsicherheit des Wertes von SIMONS und HILDEBRAND für $6\text{HF} = (\text{HF})_6 + 40$ kcal, die man mit ± 2 kcal wird annehmen dürfen.

Schlußrechnung: Bei der Verbrennung des ersten Versuches wurden erhalten $0,800 \cdot 2524 = 2019$ gcal, wovon 47 ± 5 gcal für die Korrekturen 1–4 abzuziehen sind; somit verbleiben 1972 ± 5 gcal.

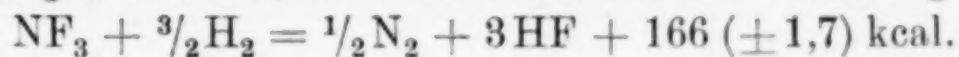
An NF_3 wurden verbrannt $248,3 - 5,2 \text{ N}_2\text{O} = 243,1 \text{ cm}^3$. Für $22,4 \text{ cm}^3$ bzw. 1 Millimol NF_3 berechnen sich also: $181,7 \pm 0,5$ cal.

Versuch 2 und 3: Reduzierte Gasvolumina 240,2 bzw. 244,2 und nach Abzug des N_2O -Betrages 235,15 bzw. 239,07 $\text{cm}^3 \text{NF}_3$. Temperaturerhöhung 0,775° bzw. 0,789° C, also Wärmetönung $0,775 \cdot 2524 = 1956$ gcal bzw. $0,789 \cdot 2524 = 1991$ gcal und nach Abzug von 47 gcal 1909 bzw. 1944 gcal, woraus folgen für 1 Millimol NF_3 : 181,9 bzw. $182,2 \pm 0,5$ gcal.

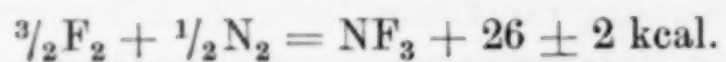
Aus allen drei Versuchen erhält man somit für die *Verbrennungswärme* von 1 Mol NF_3 in Wasserstoff zu N_2 und 3 HF, als Mittelwert $182 \pm 0,7$ kcal.

e) Berechnung der Bildungswärme:

Zieht man die Polymerisationswärme mit $16,0 \pm 1$ kcal von der Verbrennungswärme ab, so erhält man für die Gleichung



Die Bildungswärme für 3HF beträgt $3 \cdot 64 = 192 \pm 0,3$ kcal; das endgültige Ergebnis ist also für die Bildungswärme des NF_3 :



Zusammenfassung

Die Bildungswärme des Stickstoff-3-fluorids wurde zu $+ 26 \pm 2$ kcal bestimmt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei der Durchführung der Arbeit mit ihren Mitteln unterstützte, sind wir zu Dank verpflichtet.

Breslau, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Dezember 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1931.

